

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



**TESIS DOCTORAL**

**Contactos con células de heterounión de silicio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Alberto Casado Bregón**

Directores

**Rocío Barrio Martín**

**José Javier Gandía Alabau**

**Madrid, 2017**

# Contactos en Células de Heterounión de Silicio



Departamento de Física de Materiales  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid

Memoria que presenta  
**Alberto Casado Bregón**  
para optar al grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS**

Trabajo dirigido por  
la Dra. Rocío Barrio Martín  
y el Dr. J. Javier Gandía Alabau

Madrid 2015





# Contactos en Células de Heterounión de Silicio



Departamento de Física de Materiales  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid

Memoria que presenta  
**Alberto Casado Bregón**  
para optar al grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS**

Trabajo dirigido por  
la Dra. Rocío Barrio Martín  
y el Dr. J. Javier Gandía Alabau

Madrid 2015







*A mi hija, Ariadna,  
por enseñarme cada día  
lo precioso de cada instante.*



# Índice

<b>Agradecimientos</b>	<b>XIII</b>
<b>Abstract</b>	<b>XV</b>
<b>Resumen</b>	<b>XVII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Células solares de heterounión de silicio . . . . .	2
1.2. Motivaciones y objetivos de esta tesis . . . . .	13
1.2.1. Contacto anterior (o frontal) . . . . .	13
1.2.2. Contacto posterior (o trasero) . . . . .	17
1.3. Consideraciones sobre las obleas utilizadas . . . . .	19
1.3.1. Dopado de las obleas . . . . .	19
1.3.2. Recombinación en las intercaras . . . . .	24
<b>2. Procedimiento Experimental</b>	<b>27</b>
2.1. Métodos de preparación . . . . .	27
2.1.1. Materiales . . . . .	28
2.1.1.1. Depósito Químico en Fase Vapor asistido por Plasma . . . . .	28
2.1.1.2. Pulverización catódica . . . . .	31
2.1.1.3. Evaporación térmica . . . . .	33
2.1.2. Células . . . . .	35
2.1.2.1. Contacto por microinterizado láser . . . . .	35

2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	37
2.2.1. Materiales . . . . .	37
2.2.1.1. Caracterización óptica . . . . .	37
2.2.1.2. Caracterización eléctrica estándar . . . . .	39
2.2.1.3. Caracterización eléctrica mediante TLM . . . . .	41
2.2.1.4. Espectroscopía Raman . . . . .	44
2.2.1.5. Elipsometría espectroscópica . . . . .	46
2.2.1.6. Tiempo de vida . . . . .	51
2.2.2. Células . . . . .	53
2.2.2.1. Característica corriente-tensión . . . . .	53
2.2.2.2. Respuesta espectral . . . . .	56
2.2.2.3. Geometría de las rejillas frontales . . . . .	58
2.2.2.4. Suns- $V_{OC}$ . . . . .	60
2.2.2.5. LBIC . . . . .	62
2.3. Análisis de datos: Métodos de medida y cálculo de la resistencia serie . . . . .	75
2.3.1. Métodos 1 y 2: Ajuste de la curva $J - V$ al modelo estándar . . . . .	78
2.3.2. Método 3: Ajuste de la curva $J - V$ al modelo estándar. Representación alternativa . . . . .	81
2.3.3. Método 4: Comparación entre la curva de iluminación y la curva de oscuridad . . . . .	84
2.3.4. Método 5: Comparación entre la curva de iluminación y la curva Suns- $V_{OC}$ (o curva $J_{SC} - V_{OC}$ ) . . . . .	87
2.3.5. Método 6: Cálculo del área bajo la curva $I - V$ . . . . .	89
2.3.6. Discusión . . . . .	90
2.4. Sumario . . . . .	92
<b>3. Estudio del Contacto Frontal</b>	<b>93</b>
3.1. Introducción . . . . .	94
3.2. El papel del OCT. Mecanismos de Colección Transversal . . . . .	96

3.2.1.	¿Por qué funcionan las células de heterounión que no tienen OCT? . . . . .	97
3.2.2.	Hipótesis . . . . .	102
3.2.3.	Resultados experimentales . . . . .	104
3.2.3.1.	Análisis de los mapas LBIC . . . . .	104
3.2.3.2.	Eficiencia cuántica interna . . . . .	107
3.2.3.3.	Comparación entre las medidas de LBIC vs. IQE . . . . .	109
3.3.	El papel de la rejilla frontal. Modelo de la resistencia serie en células de heterounión . . . . .	114
3.3.1.	Presentación y discusión del modelo . . . . .	114
3.3.2.	Aproximaciones . . . . .	123
3.3.3.	Consideración de los MCT en el modelo de $R_S$ . . . . .	124
3.3.4.	Análisis de sensibilidad . . . . .	128
3.3.4.1.	Influencia de $R_{\square,O}$ . . . . .	128
3.3.4.2.	Variación de $\rho_M$ . . . . .	130
3.3.4.3.	Efecto de $d_M$ . . . . .	130
3.3.4.4.	Variación de $W_B$ . . . . .	133
3.3.4.5.	Influencia de los Mecanismos de Colección Transversal: variación de $k$ . . . . .	133
3.4.	Optimización experimental del contacto frontal en las células de SHJ . . . . .	136
3.4.1.	Propiedades del óxido conductor transparente . . . . .	136
3.4.1.1.	Propiedades ópticas . . . . .	137
3.4.1.2.	Propiedades eléctricas . . . . .	139
3.4.1.3.	Propiedades estructurales . . . . .	140
3.4.1.4.	Estabilidad del material . . . . .	143
3.4.2.	Optimización de la combinación de metales . . . . .	144
3.4.3.	Estudio de la rejilla metálica . . . . .	146
3.5.	Sumario . . . . .	149

4.1. Introducción . . . . .	152
4.2. Contacto por microsoldado láser . . . . .	153
4.2.1. Estudio sobre la influencia del espesor de la capa metálica	160
4.2.2. Estudio sobre la influencia del espesor de la capa pasivante . . . . .	161
4.2.2.1. Caracterización de la capa pasivante . . . . .	162
4.2.2.2. Caracterización morfológica de los contactos .	164
4.2.2.3. Caracterización eléctrica de los contactos . . .	167
4.2.3. Preparación de células . . . . .	168
4.3. Heterounión con emisor posterior . . . . .	170
4.3.1. Emisores de silicio microcristalino de tipo p . . . . .	170
4.3.1.1. Preparación de las láminas . . . . .	175
4.3.1.2. Efecto de la presión . . . . .	177
4.3.1.3. Efecto del flujo total . . . . .	179
4.3.1.4. Efecto de la dilución . . . . .	181
4.3.1.5. Efecto de la potencia de RF . . . . .	183
4.3.2. Primeras células . . . . .	188
4.4. Sumario . . . . .	191
<b>5. Conclusiones</b>	<b>193</b>
5.1. Procedimiento Experimental . . . . .	193
5.2. Contacto Frontal . . . . .	194
5.3. Contacto Posterior . . . . .	195
<b>6. Líneas futuras de investigación</b>	<b>197</b>
6.1. Procedimiento experimental . . . . .	197
6.2. Contacto Frontal . . . . .	197
6.3. Contacto Posterior . . . . .	198
<b>A. Resolución analítica del circuito asociado a las células de SHJ</b>	<b>201</b>
<b>B. Cálculo de la contribución del bus a la resistencia serie</b>	<b>207</b>

---

Lista de símbolos y abreviaturas.	215
Lista de figuras	234
Lista de tablas	239
Bibliografía	241





# Agradecimientos

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a las personas que han hecho posible la elaboración y escritura de este trabajo de tesis.

A mis directores, la Dra. Rocío Barrio y el Dr. José Javier Gandía, por el esfuerzo dedicado para introducirme en la carrera investigadora. Por todos los consejos siempre oportunos y a tiempo, y por la inagotable paciencia que han tenido conmigo.

Al Ing. Faustino Chenlo, responsable de la Unidad de Energía Fotovoltaica del CIEMAT, por su generosidad e incansable ayuda.

Al Dr. Julio Cárabe, por su siempre enriquecedor discurso en todas las reuniones y discusiones, y por ayudarme siempre que lo he necesitado.

A mi compañero y amigo el Dr. José Domingo Santos, por sus consejos y su paciencia, por todas las charlas en el despacho, fuese cual fuese la hora del día o de la noche. A los demás compañeros de grupo y despacho: los Drs. Marina de la Cruz, Susana Fernández, Nuria Martín, Irene Pinedo, David Canteli e Ignacio Torres; y los Ldos. Nieves González y José Pablo González; por su colaboración y disponibilidad siempre que los he necesitado.

Al Dr. José L. Balenzategui, por su completa disponibilidad para realizar medidas en sus equipos y por sus oportunos consejos y explicaciones.

I would like to thank my colleagues at IMIP-CNR, Bari (Italia): Drs. Giovanni Bruno, Maria Losurdo, Giuseppe V. Bianco and Mr. Alberto Sacchetti for receiving me as a part of their group, for the valuable advises and the numerous ellipsometry and Raman measurements. Grazie mille.

Al Dr. Carlos Molpeceres del Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid, por su amabilidad y por permitirme, siempre que lo he necesi-

tado, utilizar los equipos que se encuentran en su laboratorio; y a todos los compañeros de dicho centro, en especial a la Dra. Isabel Sánchez-Aniorte por su inestimable ayuda tanto en lo que respecta a la técnica de LFC como a la creación de las máscaras de evaporación, y por los ánimos y la paciencia que ha tenido conmigo.

Al Dr. Cristóbal Voz y los compañeros de la Universidad Politécnica de Cataluña, por su colaboración siempre que los hemos necesitado.

A mi padre, por enseñarme el valor de la perseverancia, la paciencia y el orden, aunque en múltiples ocasiones haya hecho caso omiso de sus consejos. A mi madre, por su lucha continua, por su enegía y sus palabras de amor cuando las necesitaba. A mi hermano David, por haber sido mi mejor amigo desde que nació, porque siempre ha estado cerca cuando lo he precisado, y por darme sus mejores palabras en los momentos difíciles. A mis abuelos y abuelas porque ellos me enseñaron a vivir en este mundo, siempre los llevaré en mi corazón.

A mi compañera Carla, por su tesón y su infinito cariño, por haberme apoyado y ayudado constantemente, sobre todo en esta última etapa de escritura, y por haber traído al mundo a nuestra hija, mi más preciado regalo.

Y a mi hija Ariadna, mi maestra, por traer siempre frescor a mi escritorio con su sonrisa. Gracias por todo mi vida.

# Abstract

This thesis, entitled “Contacts in Silicon-Heterojunction Solar Cells”, contains the work achieved by its author in order to obtain the grade of PhD in Physics, and is divided in six chapters and two appendices.

In chapter 1, Silicon-Heterojunction (SHJ) solar cells are described, and the differences with respect to conventional diffused-emitter crystalline silicon solar cells –especially those related to contacts– are highlighted.

In chapter 2, the experimental techniques used for material- and device preparation (section 2.1) and characterization (section 2.2) are presented.

In chapter 3, the problem of making good front contacts in SHJ solar cells is addressed. First, a model is developed in order to understand the charge-carrier transverse-collection mechanisms in this kind of cells (section 3.2). Then, a second model is presented, which correlates the front-contact features of SHJ cells with their series resistance (section 3.3). After that, the predictions of said models are experimentally verified (section 3.4).

In chapter 4, two alternative ways to improve the back contact of SHJ cells are analyzed. The first approach is based on the application of the laser-firing contact (LFC) technique, which lies in turn on the creation by laser of point contacts between the absorber and the metallic layer through a passivating layer (section 4.2). The second method consists of inserting a p-doped microcrystalline-silicon emitter between the absorber and the back metallic layer (section 4.3), with the purpose to create a back surface field (BSF) which can reject the minority carriers reaching the absorber back surface.

In chapter 5 the conclusions drawn through the whole work are summarized and, finally, in chapter 6, the future possible improvements and experiments are enumerated.

In appendices A and B, some of the calculations involved in the series-resistance model from section 3.3 are detailed.

# Resumen

El presente documento de tesis, titulado “Contactos en células de heterounión de silicio”, contiene el trabajo realizado para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

A continuación se describen brevemente los seis capítulos y dos apéndices en los que se divide dicho documento.

En el capítulo 1 se describen las células de heterounión de silicio (SHJ, por sus siglas en inglés), así como sus diferencias con respecto a las células convencionales de silicio con emisor difundido; especialmente en lo que concierne a los contactos.

En el capítulo 2 se presentan las técnicas experimentales de preparación (sección 2.1) y caracterización (sección 2.2) de los materiales y dispositivos preparados y analizados durante este trabajo de tesis.

En el capítulo 3 se trata el problema del contacto frontal en células de SHJ. Primero, se desarrolla un modelo para comprender los mecanismos de colección transversal de los portadores de carga en este tipo de células (sección 3.2). Después se presenta un segundo modelo que correlaciona los parámetros del contacto frontal de las células de SHJ con su resistencia serie (sección 3.3). Por último, se corroboran experimentalmente las predicciones de los citados modelos (sección 3.4).

En el capítulo 4 se analizan dos maneras alternativas de mejorar el contacto posterior de las células de SHJ. La primera es la aplicación de la técnica de contacto por microsinterizado láser (LFC, por sus siglas en inglés), que consiste en la realización de contactos puntuales entre absorbente y metal a través de una capa pasivante (sección 4.2). La segunda consiste en la intro-

ducción de un emisor de silicio microcristalino dopado de tipo p (sección 4.3) entre el absorbente y la capa metálica posterior, con la intención de crear un campo retrodifusor para los portadores minoritarios que alcanzan la parte posterior.

En el capítulo 5 se resumen las conclusiones halladas a lo largo del trabajo y en el capítulo 6 se enumeran las posibles mejoras y experimentos que podrían realizarse en lo sucesivo.

En los apéndices A y B se detallan algunos de los cálculos implicados en el modelo de la resistencia serie de la sección 3.3.

# Capítulo 1

## Introducción

*La ciencia, considerada como un  
proyecto que se realiza progresivamente,  
es tan subjetiva y está tan condicionada  
psicológicamente como no importa qué  
otra empresa humana.*

Albert Einstein

**RESUMEN:** En este capítulo introductorio se expone el estado del arte de la tecnología solar fotovoltaica, y en especial de las células de heterounión de silicio. A continuación se definen los objetivos perseguidos en el presente trabajo de tesis. Por último, se justifica la elección de obleas de silicio monocristalino dopado de tipo p como sustrato para nuestros dispositivos y se describen algunos de los problemas de los que adolecen las células que presentamos a lo largo de este documento.

Las emisiones de dióxido de carbono provocadas por la combustión de combustibles fósiles conformaron el 78 % de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero durante el período 1970–2010. Ese mismo porcentaje se repitió durante la década 2000–2010, según el informe de 2014 del “*International Panel for Climate Change*” (IPCC, 2014). Atendiendo a los datos que ofrece dicho informe, resulta evidente el incremento de emisiones provocadas



por el ser humano a la atmósfera, con los consecuentes efectos que éstas tienen sobre el planeta. La creciente demanda energética mundial, cuyas causas principales son un desmedido crecimiento económico y demográfico, así como un uso inconsciente de los recursos, obliga a encontrar un modelo energético alternativo capaz de satisfacer dicha demanda. Por ello, el desarrollo y la mejora de las fuentes de energía alternativas, renovables y respetuosas con el medio ambiente, son necesidades ineludibles. Uno de los recursos energéticos más seguros y con mayor disponibilidad es la radiación que proviene del sol, una fuente de energía inagotable (a escala humana) cuya contribución en el desarrollo del planeta durante millones de años ha sido esencial.

Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA, por sus siglas en inglés), en el año 2050 la energía solar será el principal medio de producción energética del mundo. Las estimaciones de la IEA en el informe anual de 2014 “*Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy*” (IEA, 2014), predicen que la tecnología fotovoltaica producirá el 16 % de la electricidad mundial para esa fecha. Y según las previsiones del Instituto de Energía Solar del Fraunhofer (Fraunhofer ISE, por sus siglas en alemán, “*Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme*”), el precio de la electricidad producida por dicha tecnología será de 4 a 6 ct/kwh (céntimos de euro/kilovatio-hora) en el año 2025 y de 2 a 4 ct/kwh en 2050 (Fraunhofer ISE, 2015).

## 1.1. Células solares de heterounión de silicio

El componente fundamental de la tecnología fotovoltaica es la *célula solar fotovoltaica* (o célula solar), un dispositivo optoelectrónico que convierte energía electromagnética (normalmente la radiación solar) en energía eléctrica. El desarrollo y éxito de dicha tecnología depende en gran medida de la capacidad de *aumentar la eficiencia y reducir los costes* de producción de estos dispositivos.

Hoy en día existe una gran diversidad de dispositivos fotovoltaicos, que pueden clasificarse atendiendo a distintos criterios. Según el desarrollo en el tiempo de las diferentes tecnologías, las células solares pueden clasificarse en:

- **Células de primera generación:** El absorbente en este tipo de células es una oblea de silicio mono- o multi-cristalino (c-Si o mc-Si, respectivamente). El emisor se crea difundiendo, a temperaturas elevadas, un elemento dopante sobre la superficie de la oblea. Las eficiencias típicas que muestran estos dispositivos se encuentran en el intervalo aproximado de 15-25 %. La eficiencia y estabilidad de estos dispositivos son algunas de sus ventajas, mientras que la rigidez o las elevadas temperaturas requeridas para su fabricación podrían contarse entre sus desventajas.
- **Células de segunda generación:** Estos dispositivos son fabricados mediante el depósito de láminas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), seleniuro de cobre, galio e indio (CIGS) o telururo de cadmio (CdTe). Típicamente su eficiencia está alrededor de 10–15 %. Puesto que el absorbente suele ser una lámina delgada, no intervienen obleas de silicio, lo cual supone un ahorro considerable de material semiconductor con respecto a las células de primera generación y, por ello, el coste se ve reducido. Potencialmente, estos dispositivos pueden ser fabricados sobre sustratos flexibles, una característica atractiva para determinadas aplicaciones como la integración en edificios.
- **Células de tercera generación:** Fabricadas con materiales orgánicos, como polímeros, por ejemplo. A este tipo de células le corresponde un porcentaje muy bajo respecto de la producción total de módulos fotovoltaicos, debido a los elevados precios de producción.

En la figura 1.1, publicada por “*PV-Magazine.com*”, pueden verse las cuotas de mercado de las células solares de primera, segunda y tercera generación en el año 2014.

Desde el comienzo del desarrollo de la tecnología fotovoltaica hasta la actualidad, la producción de células solares de primera generación ha dominado el mercado fotovoltaico, manteniendo la mayor cuota durante décadas. En el presente ocupan alrededor del 90 % de la producción mundial de energía fotovoltaica, según la actualización de 2014 del informe fotovoltaico del

Fraunhofer ISE (ISE, 2014) y la sexta edición del “*International Technology Roadmap for Photovoltaics*” (ITRPV, 2015).

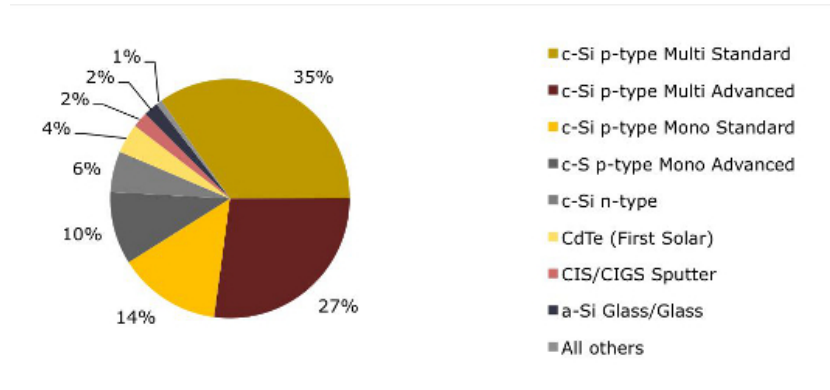


Figura 1.1: Cuotas de mercado para las diferentes tecnologías fotovoltaicas en el año 2014. Fuente: (PV-Magazine.com)

En la figura 1.2 puede verse un gráfico con la evolución de la eficiencia de los diferentes tipos de células, según datos del NREL (“*National Renewable Energy Laboratory*”, EE.UU.).

Para encuadrar mejor las células de heterounión de silicio podemos recurrir a una clasificación que tiene en cuenta las diferencias entre los materiales que componen la unión p–n.

**Células de homounión.** Son básicamente las células de primera generación, denominadas también “células convencionales de silicio” o “células de difusión” (por el proceso utilizado para su fabricación). En este tipo de dispositivos, la unión p-n está compuesta por un sólo material con distintas impurezas dopantes a cada lado. El dopado del lado de la unión que funciona como absorbente (el grueso de la oblea) se produce en el mismo proceso de crecimiento de los lingotes; mientras que el dopado del lado que funciona como emisor se genera por medio de la difusión del dopante correspondiente en procesos a alta temperatura.

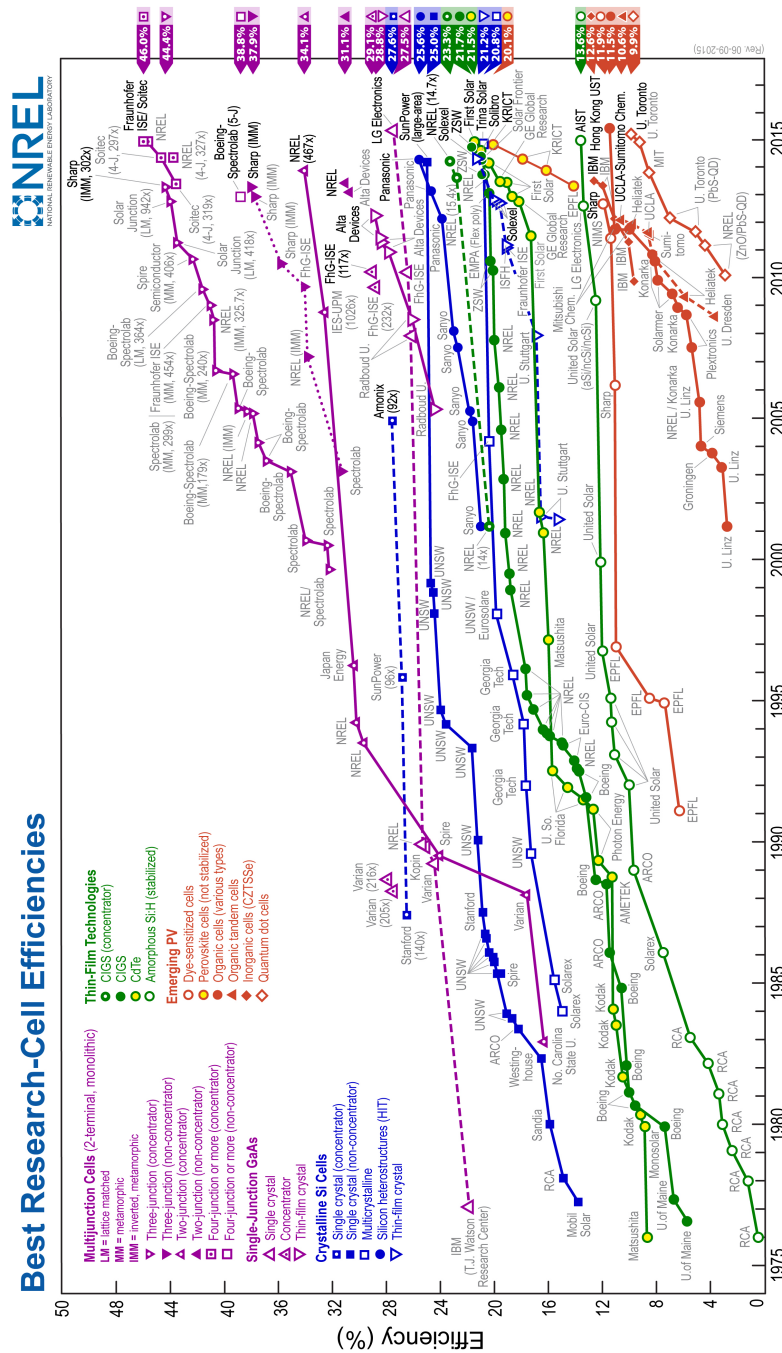


Figura 1.2: Evolución de la eficiencia para los diferentes tipos de células solares, según NREL, revisión del 27-04-2015. (La publicación de este gráfico está permitida por cortesía del “National Renewable Energy Laboratory”, Golden, CO., EE.UU.)

La primera célula solar, fabricada en los Laboratorios Bell por Pearson et al. (1954), consistía en un dispositivo de homounión de silicio monocristalino, c-Si. A partir de entonces se exploraron diferentes dispositivos con estructuras similares, aprovechando la tecnología procedente de la industria electrónica.

Hasta la década de 1970 los dispositivos fotovoltaicos eran utilizados mayoritariamente para aplicaciones aeroespaciales. Sin embargo, a partir de entonces empezó a considerarse su uso en aplicaciones terrestres, lo cual ocasionó la proliferación de múltiples variantes de células, en busca de una reducción de los costes y/o un aumento de la eficiencia.

El conocimiento acumulado acerca de este tipo de células es bastante amplio, puesto que han sido continuamente objeto de estudio tanto en el ámbito académico como en el industrial.

**Células de heterounión.** Estos dispositivos engloban las células de segunda generación, aunque existen otros tipos de células de heterounión que no se encuadran exactamente en dicha categoría, como veremos a continuación.

Se basan en el contacto íntimo de dos materiales con diferente composición química, condición física y/o morfología. La principal diferencia entre las células de homounión y las de heterounión radica en que, a diferencia de aquellas, en éstas el gap de los dos materiales a cada lado de la unión rectificante (o unión p-n) no es el mismo, lo que genera discontinuidades en la estructura de bandas<sup>1</sup> que no aparecen en las primeras. Además, el proceso seguido para formar la unión es generalmente distinto, ya que no se suele recurrir a procesos de difusión sino a procesos de depósito.

Según la figura 1.2, esta clase de células solares ha atraído la atención de la comunidad científica y la industria durante los últimos años.

Las *células de heterounión de silicio* (*SHJ* por sus siglas en inglés, “*Silicon Hetero-junction*”) son un híbrido entre las células de primera y de

---

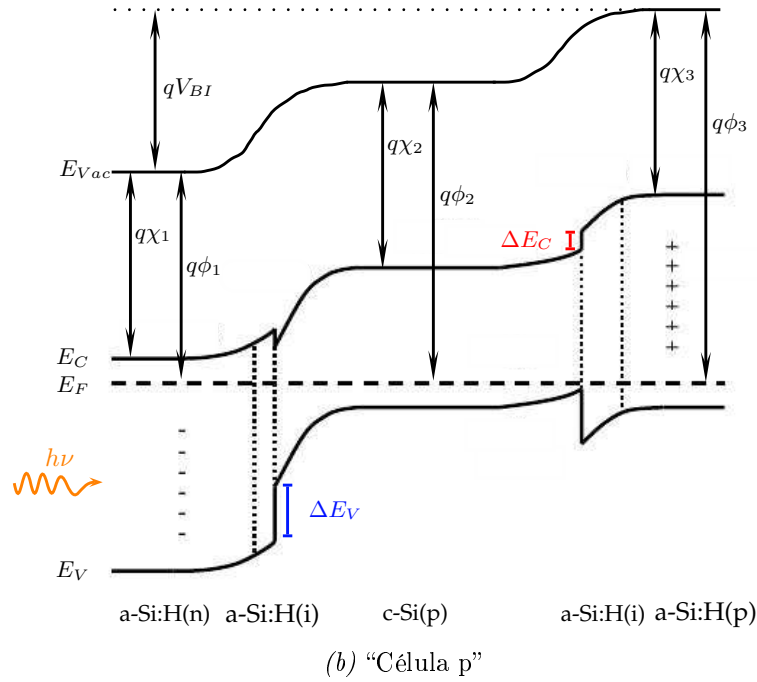
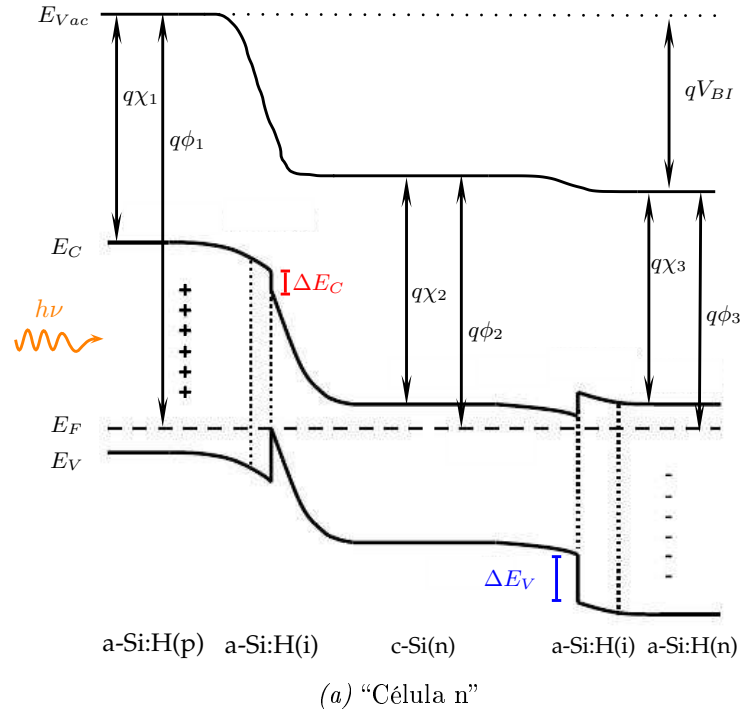
<sup>1</sup>Una discontinuidad de banda es la diferencia que existe entre las bandas del mismo tipo de los dos materiales que forman una unión p-n. En el caso de una célula de SHJ con emisor de a-Si:H, la discontinuidad en la banda de valencia,  $\Delta E_V$ , es la diferencia entre las bandas de valencia de a-Si:H y c-Si. La discontinuidad en la banda de conducción,  $\Delta E_C$ , se define de manera análoga (ver figura 1.3).

segunda generación (o entre las células de homounión y las de lámina delgada): por un lado, el absorbente (ya sea de tipo n o p) es una oblea de silicio cristalino, como en las células de primera generación; pero el emisor (o emisores) no se obtiene por difusión de dopantes del signo oportuno en la misma, sino mediante el depósito de una lámina de silicio amorfo (o microcristalino) hidrogenado. Ambos materiales, el c-Si y el a-Si:H, pese a tener el silicio como componente esencial, difieren en sus propiedades estructurales y tienen un gap muy diferente.

En la figura 1.3 aparecen los diagramas de bandas asociados a dos células de SHJ, cuyos sustratos tienen dopados opuestos (n y p). Dichos diagramas muestran una estructura general, con dos emisores de silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H. El emisor anterior (o frontal) se encuentra en la cara por la que incide la radiación y está representado a la izquierda en los diagramas, y el emisor posterior se representa en la parte derecha de los diagramas. En esta estructura general, ambos emisores se encuentran separados del absorbente de c-Si por una capa amortiguadora de silicio amorfo no dopado o intrínseco, a-Si:H(i), cuya función es pasivar la superficie del sustrato, es decir, saturar los enlaces colgantes para reducir la recombinación en las intercaras (Stangl et al., 2001). En la práctica, puede variarse esta estructura general: en ocasiones las células de SHJ carecen de emisor posterior, o de capa amortiguadora, o alguno de los emisores no es de a-Si:H, sino de silicio microcristalino.

Sobre el emisor frontal se deposita generalmente un óxido conductor transparente, OCT, que ayuda a reducir las pérdidas eléctricas, producidas por la moderada conductividad del emisor de silicio amorfo, y ópticas, mediante un aumento de la absorción de los fotones incidentes. Para completar el dispositivo, se depositan los contactos anterior y posterior.

La primera célula solar de heterounión de silicio fue desarrollada por Fuhs et al. (1974) en la Universidad de Marburg (Alemania). Su objetivo era combinar el conocimiento y la tecnología existente para las células de silicio de emisor difundido con los procedimientos de depósito de láminas delgadas.



*Figura 1.3:* Diagramas de bandas para las dos configuraciones posibles de una célula de SHJ. (a) "Célula n": con un sustrato de c-Si(n), un emisor frontal de a-Si:H(p) y un emisor posterior de a-Si:H(n); (b) y "célula p": con un sustrato de c-Si(p), un emisor frontal de a-Si:H(n) y un emisor posterior de a-Si:H(p).

En el gráfico de la figura 1.2 puede verse la evolución de este tipo de dispositivos desde el desarrollo de las células HIT (*“Heterojunction with Intrinsic Layer”*) por Sanyo. Los valores de los dispositivos de SHJ superan, en la actualidad, a las demás variantes de células solares, exceptuando las de concentración, las de multiunión y las de GaAs.

Según la recopilación anual realizada por Green et al. (2015), que recoge el estado del arte de los diferentes tipos de células solares, el dispositivo que presenta la mejor eficiencia y tensión de circuito abierto en un área mayor que  $100 \text{ cm}^2$  es una célula de heterounión de silicio (HIT) desarrollada por Panasonic-Sanyo. Este dispositivo tiene una eficiencia  $\eta = 25.6 \%$ , una tensión de circuito abierto  $V_{OC} = 0.74 \text{ V}$ , un factor de forma  $FF = 0.83$ , y un área de  $143.7 \text{ cm}^2$  (<http://panasonic.co.jp>). Las características de este dispositivo sólo son superadas por células de multiunión (varias células apiladas entre sí) y por una célula de heterounión de GaAs, cuyo área es mucho menor. El dispositivo de GaAs tiene una eficiencia  $\eta = 28.8 \%$ , una tensión de circuito abierto  $V_{OC} = 1.12 \text{ V}$  y un área de  $0.99 \text{ cm}^2$  (Kayes et al., 2011).

A continuación se muestran algunas **características específicas de las células de heterounión de silicio** que resultan **ventajosas** respecto de las células convencionales de silicio.

- a. El emisor de silicio amorfo, además de formar la unión p-n, puede actuar como capa pasivante (Zhao et al., 2008b; van Sark et al., 2012).
- b. Los procesos de depósito involucrados en la fabricación de células de SHJ se caracterizan por requerir bajas temperaturas,  $T \leq 250^\circ\text{C}$  (Borchert et al., 1997; Edwards et al., 2008; Favre et al., 2013). Esto implica una reducción de los daños ocasionados en el interior del absorbente, en contraposición con los procesos de alta temperatura utilizados para crear el emisor difundido en las células convencionales (Sawada et al., 1994; Zhao et al., 2008a; Korte et al., 2009). Desde el punto de vista industrial, la disminución de las temperaturas de proceso supone una considerable reducción del presupuesto térmico en la fabricación de estos dispositivos.



- c. El uso de temperaturas más reducidas permite reducir los costes, tanto ambientales como de fabricación, y elegir sustratos más finos y de menor calidad, con el consiguiente ahorro de material semiconductor (Summonte et al., 2004; Tucci y de Cesare, 2004; Neu et al., 2002; Wu et al., 2009). En el caso de las células de homounión, el uso de sustratos más finos o de calidad inferior aumenta la probabilidad de degradación provocada por las altas temperaturas involucradas en la fabricación.
- d. Los coeficientes de temperatura, que describen el comportamiento de la eficiencia de la célula con la temperatura, suelen quedarse en valores cercanos a la mitad de los que se obtienen en células de c-Si convencionales (Kanno et al., 2008; Wang et al., 2010). Este punto cobra especial importancia cuando los módulos son expuestos a la radiación solar, dado que las temperaturas sobre los mismos aumentan considerablemente (pueden llegar a alcanzar los 70°C, muy por encima de 25°C, que es la temperatura a la que se suele medir y fijar los parámetros característicos de las células a escala de laboratorio).
- e. Otro rasgo característico de las células de SHJ es la posibilidad de obtener valores elevados de la tensión de circuito abierto. Las discontinuidades de banda permiten bloquear el paso de los portadores minoritarios hacia el emisor o hacia el absorbente, dependiendo del tipo de dopado de cada uno de ellos. De esta manera se reduce la recombinación de los portadores y por tanto aumenta la tensión de circuito abierto. Para conseguir valores elevados de  $V_{OC}$  ( $> 700$  mV) es necesario introducir una capa amortiguadora, normalmente una fina lámina (5–10 nm) de silicio amorfo intrínseco, a-Si:H(i), entre el absorbente y el/los emisor/es (De Wolf et al., 2012). Esta capa amortiguadora contribuye a disminuir la densidad de defectos en la interfaz, que aumenta con el dopado (Sawada et al., 1994).
- f. Como consecuencia de lo anterior, la eficiencia de los dispositivos de SHJ es superior a la de las células convencionales, fundamentalmente gracias a una tensión de circuito abierto más elevada (Green et al., 2015).

- g. La forma de preparación del emisor, mediante depósito, facilita mucho la fabricación de células de doble unión, lo que contribuye también a aumentar la  $V_{OC}$  y la eficiencia. Además, precisamente la posibilidad de preparar células estructuralmente simétricas a baja temperatura, mediante el depósito de sendos emisores a ambos lados de la oblea, previene el abombamiento ("*warping*", en inglés) que suele aparecer cuando se preparan células con obleas de 100 micras o menos (De Wolf et al., 2012; Tohoda et al., 2012).

Existen también algunos **aspectos delicados de las células de SHJ**:

- a. Estas células son extremadamente sensibles a la calidad de las interfaces. Por ello es fundamental el tratamiento previo del sustrato (Angermann, 2008; Dalias et al., 2007; Descoeudres et al., 2011; Gangopadhyay et al., 2007) para evitar la aparición de defectos interfaciales entre absorbente y emisor, que pueden contribuir al aumento de la recombinación de los portadores generados.
- b. Cuando las discontinuidades de banda son muy elevadas, puede producirse un bloqueo excesivo de los portadores, dando lugar a valores muy deficientes de  $V_{OC}$  o curvas  $I - V$  con "forma de S", causados por un aumento del transporte de dichos portadores por emisión termiónica o por efecto túnel (Fahrenbruch y Bube, 1983; Fonash, 2010; van Sark et al., 2012).
- c. Actualmente, los precios de comercialización de este tipo de tecnología son elevados, dada su reciente introducción en el mercado fotovoltaico (2004)<sup>2</sup>.

En definitiva, las células de SHJ se han convertido en una alternativa a las células de silicio convencionales, atractiva tanto en el ámbito académico como en el industrial por varios motivos:

- La sencillez de los procesos involucrados en su fabricación permite reducir los precios de producción con respecto a otras tecnologías.

---

<sup>2</sup> <http://panasonic.net/sanyo/corporate/profile/history/history05.html>

- Los procesos de fabricación a bajas temperaturas significan un ahorro energético.
- La posibilidad de utilizar sustratos más delgados y baratos (tipo multicristalino, por ejemplo), conservando valores elevados de la eficiencia de conversión.
- La posibilidad de alcanzar una mayor competitividad si, como parece previsible, aumenta la producción de células convencionales sobre sustratos de tipo n, lo que reduciría mucho su coste actual, más elevado que el de la obleas de tipo p.

Aunque, como ya se ha mencionado, esta tecnología se encuentra en su etapa inicial dentro del mercado fotovoltaico, las estimaciones de la sexta edición del informe “*International Technology Roadmap for Photovoltaics*” (ITRPV, 2015), elaborado con los datos de 2014, revelan una tendencia creciente en la producción de este tipo de células para las próximas décadas (ver figura 1.4, tomada de dicho informe).

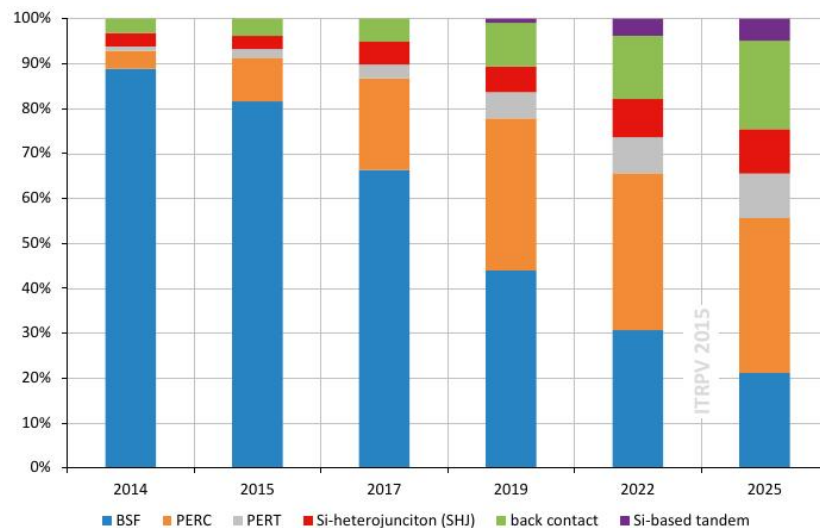


Figura 1.4: Tendencia de las diferentes tecnologías fotovoltaicas en el mercado mundial. Fuente: (International Technology Roadmap for Photovoltaic, 6th Edition, ITRPV)

## 1.2. Motivaciones y objetivos de esta tesis

Este trabajo de tesis fue desarrollado en el laboratorio de Dispositivos de Silicio Depositado (DSD) del CIEMAT bajo la dirección de la Dra. R. Barrio y del Dr. J.J. Gandía. Parte de dicho trabajo fue realizado también durante una estancia de cuatro meses en el laboratorio del “Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi” (IMIP) del “Consiglio Nazionale delle Ricerche” (CNR) en Bari (Italia), bajo la supervisión de la Dra. M. Losurdo y el Dr. G. Bruno, donde se llevaron a cabo las medidas de elipsometría y de espectroscopía Raman que se muestran en este trabajo.

En la sección anterior se han analizado casi todas las similitudes y diferencias entre las células de homounión y las de heterounión de silicio. Sin embargo, no se han especificado todavía aquellas relativas a los contactos. Puesto que este es el tema principal del presente trabajo, a continuación discutimos en detalle las principales diferencias entre ambos tipos de células, y algunas de las soluciones que aporta esta tesis, para el **problema de los contactos en células de SHJ**.

### 1.2.1. Contacto anterior (o frontal)

**Células de homounión de silicio cristalino.** Como ya se ha mencionado, el emisor de estos dispositivos es una zona de la oblea, cercana a la superficie, en la que se han difundido átomos de un elemento dopante. Sobre dicha superficie existe una gran cantidad de enlaces no saturados (enlaces colgantes) e impurezas, que podrían convertirse en centros de recombinación en el dispositivo final. Para “pasivar” esta superficie, es decir, para eliminar dichos enlaces colgantes, se deposita una capa “pasivante”, que actúa simultáneamente como capa antirreflectante, AR. Generalmente, dicha capa pasivante/AR es un material aislante desde el punto de vista eléctrico, típicamente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2$  (Green, 1982); o también  $\text{a-SiN}_x\text{:H}_y$  y  $\text{a-SiC}_x\text{:H}_y$  (Swatowska et al., 2011). Aparte de las temperaturas elevadas necesarias para depositar esta capa (Aberle, 2001), el problema fundamental es que el contacto debe hacerse directamente desde la capa metálica hasta la

oblea (es decir, hasta el emisor) atravesando la capa pasivante/AR. Además, la técnica usada para realizar el contacto a través de la capa pasivante/AR puede generar una elevada concentración de centros de recombinación entre el metal y el emisor (Schubert et al., 2006).

Existen diferentes métodos de **depósito de los contactos metálicos**, entre los cuales los más comunes son la serigrafía y la fotolitografía.

- La *serigrafía* es la técnica más utilizada en la **industria del c-Si**, con un 98 % según el ITRPV (2015). Existe un elevado número de factores a tener en cuenta cuando se emplea esta técnica, como los componentes de la pasta (esencialmente compuesta de plata mezclada con disolventes, aglutinantes y otros compuestos), la composición de la capa AR, los perfiles de dopado del emisor, los perfiles de temperatura, la velocidad de curado de la pasta o la topografía de la oblea de silicio (Cabrera et al., 2011). Las pastas empleadas para esta técnica suelen contener óxidos metálicos (Schubert et al., 2006; Ballif et al., 2003) que se introducen en la parte más superficial del emisor durante el proceso de recocido. La resistencia de hoja del emisor bajo el patrón de metalización puede incrementarse hasta cuatro veces, según Burgers (2005).
- La *fotolitografía* es otra técnica bastante extendida entre los grupos de investigación. Consta de una secuencia de pasos algo complicada (fotolitografía, ataque químico del  $\text{SiO}_2$ , evaporación del metal, eliminación de las máscaras) y puede requerir temperaturas elevadas (Weber, 2002; Rostan et al., 2006).

Estas dos técnicas, aunque muy extendidas y utilizadas, complican el proceso de fabricación de los dispositivos.

Se han propuesto diferentes hipótesis acerca del modo en que se produce el contacto en este tipo de células. Algunos autores consideran que la corriente atraviesa la capa antirreflectante a través de interconexiones directas entre los dedos metálicos y el silicio (Kontermann et al., 2009). Según otros autores, la probabilidad del transporte por efecto túnel aumenta gracias a la plata disuelta en el emisor durante el proceso de depósito del contacto, y suponen

que la corriente es transportada por efecto túnel a través de la capa amorfa creada en el contacto metálico (Prudenziati et al., 1989).

Aunque la superficie frontal está casi completamente pasivada gracias a la capa AR, la elevada presencia de centros de recombinación en el contacto constituye un factor limitante para la eficiencia de las células de c-Si. Existen algunas soluciones para este problema, como por ejemplo la definición de una región difundida con un nivel de dopado mayor que la capa AR justo por debajo de los contactos metálicos (Ley y Kuznicki, 2002). Sin embargo, este tipo de soluciones aumenta el número de pasos del proceso y son poco atractivas desde el punto de vista industrial.

**Células de heterounión de silicio.** La estrategia que se sigue en este caso se basa en el depósito de una capa dopada capaz de ejercer simultáneamente como emisor y como capa pasivante, o alternativamente en depositar antes del propio emisor una capa amortiguadora de silicio amorfo intrínseco. En el primer caso, regulando el dopado de esta lámina puede variarse su conductividad y, por tanto, la recombinación en la interfaz, como puede verse en las simulaciones realizadas por Kanevce y Metzger (2009). En cualquier caso, ya sea que se use capa amortiguadora o no, los contactos metálicos se encuentran eléctricamente separados del absorbente mediante un material cuya energía de gap, mayor que la del absorbente, coadyuva a la reducción de la recombinación en la interfaz. Así pueden conseguirse valores más elevados de  $V_{OC}$ .

En el caso ideal, los portadores de carga atraviesan el emisor a una velocidad lo suficientemente baja para generar un potencial interno alto, pero lo bastante elevada como para evitar la recombinación antes de ser colectados (De Wolf et al., 2012).

Para completar el dispositivo, normalmente se deposita un óxido conductor transparente (OCT) sobre el emisor, que mejora tanto el atrapamiento de fotones (efecto AR) como la colección de portadores. Por último, se deposita el contacto metálico (rejilla frontal).

Los métodos de depósito del contacto metálico en este caso son similares a la serigrafía o a la fotolitografía, pero emplean temperaturas bastante

más bajas, compatibles con las temperaturas de depósito de las capas anteriores (Schmidt et al., 2007; Stangl et al., 2009). Sin embargo, tanto en el trabajo de laboratorio como en los procesos industriales sería conveniente encontrar técnicas de depósito de los contactos metálicos más sencillas, como la *evaporación térmica* o la *pulverización magnética*. Estas técnicas son más rápidas que las anteriores, no incluyen pasos delicados como el recocido o el curado de las pastas, y reducen la posibilidad de incrementar la resistencia de hoja del emisor por difusión de impurezas en el mismo.

Como consecuencia de las diferencias entre las características esenciales de los contactos en células convencionales y de heterounión de silicio, los mecanismos de transporte han de ser también esencialmente distintos. Sin duda hay estudios sobre los mecanismos de transporte en células de homounión, v.g. Altermatt et al. (1998). En el caso de las células de SHJ pueden encontrarse también estudios sobre algunos aspectos de los procesos de transporte de carga que tienen lugar en su interior (Kleider et al., 2008; Li et al., 2011), pero aun no hay un consenso sobre el marco teórico que los describe de forma completa.

En cuanto a la forma y composición de la rejilla frontal, existen diferentes estudios sobre su influencia en el comportamiento de los dispositivos de homounión (Green, 1982; Burgers, 1999; Cuevas y Russell, 2000). Sin embargo, los detalles sobre la rejilla en células de SHJ suelen ser escasos, se especifican de manera escueta (Jensen et al., 2002; Tucci y de Cesare, 2004), y es difícil encontrar algún estudio al respecto (Roca et al., 1997).

Por las razones anteriores, en el *capítulo 3 se analiza el papel del contacto frontal en las células de SHJ*. En la *sección 3.2 se cuestiona el modelo de transporte de portadores generalmente aceptado y se proponen las hipótesis sobre las que consideramos que debería basarse un modelo de transporte aplicado a las células de SHJ*. En la *sección 3.3 se propone un modelo para examinar la influencia del contacto frontal sobre la resistencia serie de la célula y se analiza el efecto de algunos de los parámetros de la rejilla metálica y el OCT que afectan a dicha magnitud*. En la *sección 3.4 se muestra la*

*verificación experimental de dicho modelo y se presenta un intento de optimización los componentes del contacto frontal.*

### 1.2.2. Contacto posterior (o trasero)

A continuación se describen las diferencias en la fabricación y estructura del contacto posterior de las células convencionales y de las células de SHJ.

En las **células convencionales**, normalmente se deposita mediante serigrafía una capa metálica de Al gruesa ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ), recocida a temperaturas elevadas ( $800^\circ\text{C}$ ), para crear un campo retrodifusor (BSF, por sus siglas en inglés) que cubre toda la superficie posterior del sustrato. El paso de recocido es definitivamente un inconveniente en términos energéticos. Existen otras alternativas que eliminan dicho paso, como la estructura de las células PERC (siglas del inglés “*Passivated Emitter Rear Cell*”), en las cuales una capa pasivante entre absorbente y metal permite reducir la recombinación posterior pasivando dicha superficie (Grohe et al., 2003; Zastrow et al., 2006). La capa metálica es depositada en ese caso por fotolitografía o pulverización (Riegel et al., 2012) y el espesor varía entre  $\sim 1 - 2 \mu\text{m}$  (Rostan et al., 2006).

En el caso de las **células de SHJ**, dadas las bajas temperaturas de depósito de las diferentes capas (normalmente  $\leq 250^\circ\text{C}$ ), y el espesor de las obleas en caso de utilizar sustratos muy finos, deben buscarse técnicas alternativas que no requieran temperaturas elevadas.

Una manera sencilla de realizar este contacto se basa en el depósito de una lámina metálica (de aluminio normalmente) sobre la superficie posterior del dispositivo. El contacto posterior de las células presentadas en el capítulo 3 fue depositado de este modo, y después recocido a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  durante 12 horas (aprovechando el paso necesario de termalización del sustrato previo al depósito del emisor frontal). Se obtiene de esta manera un contacto óhmico que funciona razonablemente bien; aunque es manifiestamente mejorable, se usó en muchas de las células presentadas en este trabajo, por simplicidad, cuando lo que se estaba investigando eran otros efectos, como el de los contactos frontales, por ejemplo.



Para mejorar este contacto existen diversas fórmulas. Por ejemplo, el Fraunhofer ISE desarrolló un concepto de contacto puntual, “*Laser-Fired Contact*” o LFC, basado en el que utilizan las células PERC (Schneiderlöchner y Grohe, 2002). En la técnica de LFC se sustituye el proceso de fotolitografía por uno de contacto mediante **microsinterizado láser** entre la capa metálica y el absorbente, a través de una capa pasivante. Este método es bastante atractivo en el ámbito industrial, ya que es sencillo y se realiza a temperatura ambiente. Existen diferentes materiales que se pueden utilizar por su capacidad para pasivar la superficie del c-Si. Entre ellos se encuentran el nitruro de silicio hidrogenado ( $\text{a-SiN}_x\text{:H}_y$ ), el carburo de silicio amorfo hidrogenado ( $\text{a-SiC}_x\text{:H}_y$ ), la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el silicio amorfo hidrogenado intrínseco ( $\text{a-Si:H(i)}$ ), materiales con excelentes propiedades como pasivantes. En este trabajo nos decidimos por el último, aprovechando que nuestros sistemas de depósito estaban preparados para su preparación sin ninguna modificación adicional.

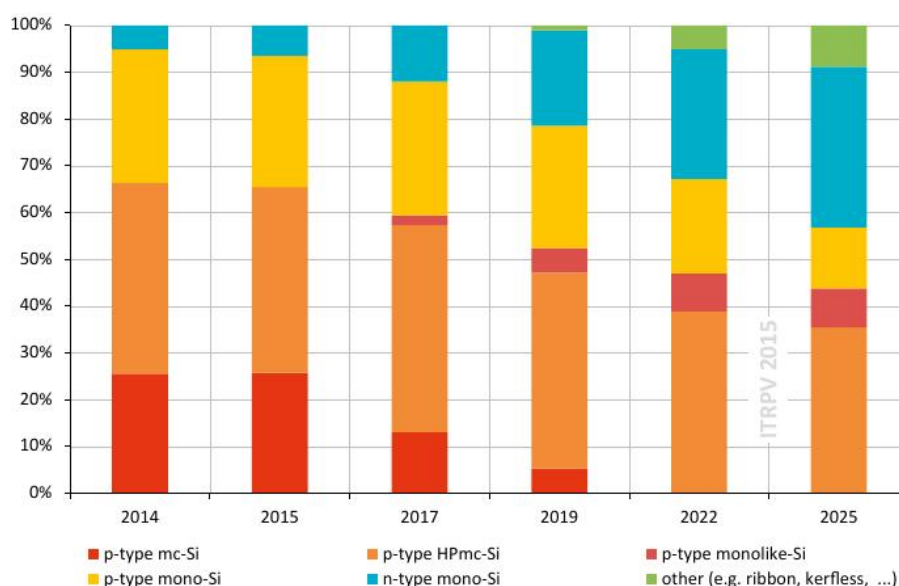
Otra fórmula para mejorar el contacto posterior de las células de SHJ es la introducción de un emisor entre el contacto metálico posterior y el absorbente, que puede actuar como **campo retrodifusor posterior (BSF)**, por sus siglas en inglés) para reducir la recombinación de los portadores minoritarios en esa zona (Goldbach et al., 2006). En este trabajo optimizamos silicio microcristalino dopado de tipo p y lo probamos en células con este tipo de remate posterior.

Por lo tanto, en el *capítulo 4 se presentan sendos caminos, alternativos, para mejorar la calidad del contacto posterior en células de SHJ*. En la *sección 4.2* se presenta la aplicación de la *técnica de microsinterizado láser o LFC* sobre nuestras células. Y en la *sección 4.3 se analiza el efecto de un emisor posterior de silicio microcristalino dopado de tipo p entre el absorbente y la capa metálica*.

## 1.3. Consideraciones sobre las obleas utilizadas

### 1.3.1. Dopado de las obleas

En 2014, un 30 % de los módulos fotovoltaicos fabricados con silicio cristalino utilizaron material monocristalino dopado de tipo p, mono-c-Si(p), mientras que solo un 5 % fueron fabricados sobre mono-c-Si(n), según el ITRPV (2015). Como puede verse en la gráfica de la figura 1.5, se espera que esta tendencia continúe durante los próximos años. Parece que se producirá un reemplazo de los sustratos monocristalinos de tipo p por los de tipo n, así como de sustratos multicristalinos por monocristalinos.



*Figura 1.5:* Tendencia mundial del uso de sustratos en la industria fotovoltaica basada en silicio. Parece que en el futuro ganará importancia el c-Si(n), aunque por razones históricas el c-Si(p) sigue siendo el más utilizado. Fuente: (International Technology Roadmap for Photovoltaic, 6th Edition, ITRPV)

Aunque la primera célula solar fue fabricada sobre c-Si(n) (Pearson et al., 1954), los dispositivos desarrollados durante las siguientes décadas, designados primero para aplicaciones espaciales y después para uso terrestre, fueron fabricados sobre sustratos procedentes de la industria electrónica. Se aprovechaban los restos de los lingotes de silicio (de tipo p) destinados para

los circuitos integrados, de modo que los costes de producción del c-Si(n) eran bastante más elevados que los del c-Si(p), ya que la demanda era muy inferior.

Las células de SHJ fueron depositadas desde el principio sobre sustratos con ambos tipos de dopado; pero cada vez es más común, tanto en la industria como en los grupos de investigación, emplear c-Si(n) como absorbente. Esto se debe, por una parte, al éxito de las células HIT de Sanyo (ahora Panasonic), preparadas sobre c-Si(n); y por otra, al descenso en los precios de producción de este tipo de obleas.

La elección del tipo de absorbente depende de varios factores, como los costes de producción de las obleas, la eficiencia o la estabilidad del dispositivo final. Hasta la fecha, las células de SHJ con los valores más elevados de tensión de circuito abierto y eficiencia son aquellas fabricadas sobre obleas de c-Si(n) (en particular, el dispositivo de Panasonic mencionado en 1.1, que ostenta el récord de eficiencia para células basadas en silicio hasta la fecha de escritura de este trabajo). En general, las células de SHJ depositadas sobre sustratos de tipo n suelen tener una tensión de circuito abierto y una eficiencia mayor que aquellas depositadas sobre sustratos de tipo p (Maydell et al., 2005). Por esta razón, muchos grupos de investigación y empresas han optado por el silicio de tipo n, aunque hay grupos que continúan utilizando c-Si(p) y obtienen eficiencias ligeramente inferiores a las que obtienen aquellos que usan c-Si(n) (Rostan et al., 2006; Wang et al., 2010; van Sark et al., 2012). Existen diferentes razones tecnológicas para continuar empleando sustratos de tipo p (Jensen et al., 2002), como por ejemplo la dificultad que presenta el depósito de emisores de a-Si:H(p) con respecto al depósito de emisores de a-Si:H(n), o la incompatibilidad de la creación de campos retrodifusores de Al sobre obleas de tipo n.

El origen de la diferencia de comportamiento de las células depositadas sobre distintos sustratos se encuentra en las discontinuidades de banda. Puede analizarse el comportamiento esperado con ambos tipos de dopado del absorbente observando los diagramas de bandas de la figura 1.3. Las siguientes consideraciones son válidas para estructuras de tipo general como las que se muestran en dicha figura:

(a) En las “células *n*” (absorbente de tipo *n*), los huecos (portadores minoritarios en el absorbente) son colectados en la parte frontal de la célula y los electrones (mayoritarios) son colectados en la parte posterior.

- La discontinuidad de la banda de valencia,  $\Delta E_V$ , en la cara frontal (izquierda en el diagrama de bandas) origina una barrera de potencial en la que los huecos son atrapados, lo cual debería limitar el transporte de los minoritarios fotogenerados. Sin embargo, en principio los huecos son capaces de atravesar esta barrera de potencial por efecto túnel (Wang et al., 2004). En la cara posterior (derecha), los huecos son apantallados de manera efectiva debido a la discontinuidad  $\Delta E_V$ , que reduce la recombinación superficial.
- La discontinuidad de la banda de conducción,  $\Delta E_C$ , en la parte frontal constituye una barrera eficiente para el paso de los portadores mayoritarios, y es lo suficientemente pequeña en la parte posterior como para no obstaculizar el paso de los mismos.

(b) En las “células *p*” (absorbente de tipo *p*), los electrones (minoritarios) son colectados en la cara frontal y los huecos (mayoritarios) en la cara posterior.

- La discontinuidad de la banda de valencia,  $\Delta E_V$ , en la cara frontal constituye una barrera efectiva para los huecos, mientras que en la cara posterior se crea una barrera que éstos pueden atravesar por efecto túnel; en la figura, esta barrera es ancha debido a la presencia de una capa amortiguadora de a-Si:H(i).
- En la cara posterior, la barrera que representa  $\Delta E_V$  para los minoritarios (huecos) de las “células *n*” es mayor que la barrera que constituye  $\Delta E_C$  para los minoritarios (electrones) en las “células *p*”. Es decir, los portadores minoritarios son apantallados de manera menos eficiente en las “células *p*”. Además, el potencial interno,  $V_{BI}$ , es menor en las “células *p*” debido a una curvatura de bandas menos pronunciada (Jensen et al., 2002). Esto implica tensiones de

circuito abierto menores (Wang et al., 2004), dada la relación directa entre  $V_{OC}$  y  $V_{BI}$  (Fonash, 2010). Por esta razón, la reducción de la recombinación superficial en este caso es potencialmente menor.

En un trabajo de simulación, Kanevce y Metzger (2009) comparan teóricamente la influencia del tipo de dopado del sustrato sobre el comportamiento y características de las células. Los autores señalan que, aunque las “células n” presentan valores más elevados de eficiencia, factor de forma y tensión de circuito abierto, no existe todavía una comprensión clara de los mecanismos y procesos físicos que se producen en este tipo de dispositivos. Como apuntan los autores, la introducción de un OCT dopado de tipo n (por ejemplo ITO o AZO) en una “célula n” provoca la creación de un sistema de dos diodos opuestos dentro del dispositivo, ( $n^+/p/n$ ) según la configuración de capas. Esta asimetría produce, en ocasiones, curvas  $J - V$  con forma de  $S$ . La razón de esta irregularidad se encuentra en las discontinuidades de la banda de valencia, generadas por el emisor de a-Si:H(p) y el OCT(n). La primera puede ser atravesada por efecto túnel, pero la segunda impone grandes restricciones al sistema ya que se trata de una barrera de unos cuantos eV. Los huecos sólo pueden atravesar la barrera que constituye el OCT por efecto túnel entre bandas (entre el OCT y el emisor). Como muestran en el estudio, la introducción del OCT en estas células restringe las propiedades del emisor a valores muy concretos del espesor ( $>10$  nm) y del dopado ( $>10^{19}$  huecos/cm<sup>3</sup>) para obtener curvas razonables. En las “células p”, la presencia de un OCT sobre el emisor de tipo n no modifica la estructura de unión p-n clásica ( $n^+/n/p$ ). En este caso, los electrones sólo encuentran una pequeña barrera en la banda de conducción.

Ahora bien, como se muestra en la figura 1.6, uno de los obstáculos para aumentar la eficiencia sobre sustratos de tipo p es la función de trabajo del OCT,  $\phi_{OCT}$ . Para reducir la recombinación y conseguir un potencial interno adecuado,  $\phi_{OCT}$  debe ser inferior a 3.9 eV (van Sark et al., 2012; Minami et al., 1998; Zhao et al., 2008b). Un valor demasiado alto de la función de trabajo ( $\phi_{OCT} > 4.0$  eV) introduce un pico en la banda de conducción que dificulta el paso de los electrones hacia el OCT.

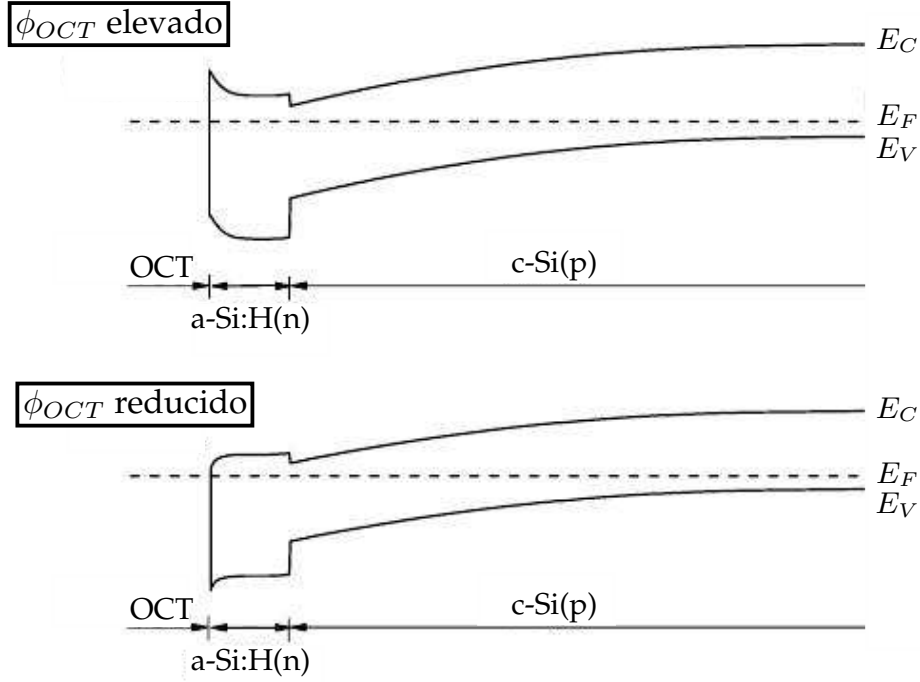


Figura 1.6: Diagrama de bandas de la parte frontal de una célula de SHJ. Fuente: (Zhao et al., 2008b).

Aun sabiendo todo lo anterior, en este trabajo de tesis se utilizaron como sustrato obleas de silicio monocristalino de tipo p básicamente por dos razones: (1<sup>a</sup>) porque en los proyectos en los que estaba involucrado el grupo de investigación en el que se enmarcó esta tesis, las empresas que participaban tenían focalizada su línea de producción en obleas de tipo p; y (2<sup>a</sup>) porque casi toda la experiencia anterior del grupo había estado centrada en el desarrollo de emisores de tipo n sobre obleas tipo p. Por otro lado, a pesar de que son claras las ventajas de utilizar sustratos de tipo n, debe tenerse en cuenta la importancia que aún tiene la industria microelectrónica y, por ende, la reducción de costes que supone utilizar obleas de c-Si(p) (Wang et al., 2010; ITRPV, 2015). También resulta significativo, en el análisis de los mencionados Kanevce y Metzger, la predicción de unos límites bastante restrictivos para las propiedades de los emisores de tipo p en células con sustratos de tipo n. Además, como ya se ha dicho, hay otros grupos de investigación que continúan utilizando obleas de tipo p, aunque cada vez son menos. De hecho,

el grupo del CIEMAT en el que se ha realizado esta tesis ya ha comenzado a trabajar con obleas de tipo n.

### 1.3.2. Recombinación en las intercaras

Como se explicó anteriormente, la curvatura de las bandas es una de las causas fundamentales de los elevados valores de la  $V_{OC}$  en las células de SHJ. Dada la estructura de éstas, es esencial minimizar la recombinación de los portadores en las intercaras para mantener o aumentar dichos valores. Con este propósito, pueden aplicarse cuidadosos tratamientos de limpieza a las obleas (Bachman, 1999, 2002; Angermann, 2008; Gangopadhyay et al., 2007). También se puede disminuir la recombinación mediante el depósito de una capa pasivante sobre el absorbente para reducir el número de centros de recombinación, saturando con hidrógeno los enlaces colgantes que se encuentran en su superficie (Taguchi et al., 2005; Crandall et al., 2012; Gudovskikh y Kleider, 2007).

En el presente trabajo se usó el primero de los métodos (es decir, el de solo limpiar la superficie y depositar luego el emisor sin la capa amortiguadora). Sin embargo, las células que se presentan tienen una tensión de circuito abierto baja ( $V_{OC} \sim 600$  mV) comparada con los valores típicos de  $V_{OC} \sim 700$  mV. Existen varias razones que pueden explicar estos resultados:

1. La *limpieza de las obleas* en las células de SHJ es un paso crítico. Es esencial para eliminar las impurezas que provocan niveles de energía dentro del gap, causantes a su vez de la recombinación en la interfaz (Song y Anderson, 2000). Sin embargo, dado que el objetivo principal de esta tesis era estudiar los contactos, decidimos aplicar a todas las células una limpieza con HF diluído al 1 % en agua, un procedimiento sencillo que había sido previamente optimizado en nuestro laboratorio por la Dra. R. Barrio (2008; 2010) para obleas pulidas. En la literatura aparecen procesos más complicados (Bachman, 1999, 2002; De Wolf et al., 2012), algunos de los cuales permiten incrementar  $V_{OC}$  en unos 100 mV (Wang et al., 2010). Cuando se utilizan obleas texturadas es necesario introducir procesos de limpieza y tratamiento adicionales, pero en este trabajo sólo empleamos

obleas pulidas. De modo que nos pareció suficiente la limpieza con HF, por la simplicidad del proceso, para obtener dispositivos comparables entre ellos, aun cuando no tuviesen el máximo  $V_{OC}$ .

2. La presencia de una *capa amortiguadora* (pasivante) de muy pequeño espesor (en torno a 5 nm) permite incrementar la tensión de circuito abierto, por dos razones: (a) en primer lugar, dado que la densidad de defectos (enlaces colgantes o enlaces Si-Si débiles) dentro del material intrínseco es normalmente más baja que la del material dopado que constituye el emisor (Stangl et al., 2001; Wang et al., 2004), la densidad de centros de recombinación en la interfaz emisor/absorbente es menor cuando existe una de estas capas pasivantes, puesto que los enlaces colgantes son saturados con hidrógeno y los enlaces Si-Si débiles sustituidos por enlaces más fuertes de manera más eficiente que con el emisor de a-Si:H(n); (b) según el diagrama de bandas, la capa amortiguadora limita la recombinación en la capa ventana gracias a la discontinuidad que introduce en la banda de conducción,  $\Delta E_C$  (van Cleef et al., 1997; Song et al., 2000; Stangl et al., 2002). No obstante, las células de heterounión que aparecen en esta tesis no tienen capa amortiguadora entre el absorbente y el emisor frontal. Preferimos optar por la sencillez del proceso de fabricación prescindiendo de esta capa. Además, no se disponía de ningún procedimiento que permitiese evaluar las capas amortiguadoras (medidas de tiempo de vida, por ejemplo), salvo la propia fabricación de las células, lo que habría resultado demasiado oneroso. Solamente se introdujeron capas pasivantes de a-Si:H(i) en el proceso de fabricación de células con contactos posteriores puntuales realizados mediante microsinterizado láser (sección 4.2), puesto que es un requisito a la hora de hacer este tipo de contactos y en ese momento ya se disponía de un equipo de la empresa Sinton Inc. que permitía medir los tiempos de vida de portadores en obleas (ver subsección 2.2.1.6).
3. Como se discutió en la subsección 1.3.1, el uso de *obleas de c-Si(p)* restringe los valores de la tensión de circuito abierto por causa de un menor potencial interno de la célula,  $V_{BI}$  (con respecto a células similares fabricadas sobre obleas de tipo n).



4. Por último, hay que señalar que lo más importante fue un factor que no teníamos controlado y que, con toda seguridad, fue la causa principal de que en general las  $V_{OC}$  de las células que se presentan en este trabajo fueran relativamente bajas. Tal como se pudo demostrar a posteriori, cuando este trabajo estaba ya en sus fases finales y se dispuso de un equipo adecuado para medir tiempos de vida, las obleas que se habían estado utilizando durante varios años, adquiridas a un fabricante francés de cuyo nombre no quiero acordarme, eran de baja calidad; a pesar de que las vendían, y las cobraban, como si fueran de calidad fotovoltaica. La investigación posterior realizada por varios miembros del laboratorio verificó, efectivamente, que la calidad de estas obleas era muy inferior a la nominal proporcionada por el fabricante. La confianza depositada en el citado proveedor (tampoco tuvimos durante mucho tiempo los medios para cuestionarlo) tuvo la desgraciada consecuencia de que las eficiencias de las células que se presentan en esta tesis no sean tan buenas como hubieran podido ser. No obstante, entendemos que esto no enturbia las conclusiones que acerca de los contactos en células de heterounión de silicio se han podido poner en pie.

# Capítulo 2

## Procedimiento Experimental

*Lo que llamamos “casualidad” no es más  
que la ignorancia de las causas físicas.*

Gottfried Leibniz

**RESUMEN:** En este capítulo se incluye una descripción de los métodos experimentales de preparación utilizados a lo largo del desarrollo de este trabajo de tesis para fabricar los materiales y dispositivos que aparecen en los siguientes capítulos, así como de las técnicas de caracterización empleadas para analizar las propiedades de los mismos. Se incluye para cada método un análisis y descripción breve de los equipos involucrados. Por último, se presenta una discusión sobre los modelos y ajustes empleados para medir y calcular la resistencia serie de nuestras células,  $R_S$ , a partir de las curvas  $I - V$  ( $J - V$ ).

### 2.1. Métodos de preparación

A continuación se presentan las técnicas y sistemas con los que fabricamos nuestros materiales y dispositivos.

### 2.1.1. Materiales

A lo largo de este trabajo aparecen diferentes materiales, algunos de los cuales fueron específicamente objeto de estudio (ver apartado 4.3.1 sobre el depósito y análisis de las propiedades del silicio microcristalino dopado de tipo p). Otros habían sido estudiados anteriormente en nuestro laboratorio y simplemente los integramos en nuestras células solares: el silicio amorfo hidrogenado de tipo n utilizado como emisor en nuestras células, optimizado por la Dra. R. Barrio (2008), los óxidos conductores transparentes optimizados por la Dra. S. Fernández y el Ldo. J.P. González (Fernández et al., 2011), y el silicio microcristalino no dopado, optimizado por el Dr. I. Torres (Torres et al., 2010). En los siguientes apartados describimos los medios utilizados para depositar estos materiales.

#### 2.1.1.1. Depósito Químico en Fase Vapor asistido por Plasma

Este método, conocido como PECVD (por sus siglas en inglés “Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition” o depósito químico en fase de vapor asistido por plasma), ha sido y sigue siendo ampliamente utilizado en la industria electrónica para depositar diferentes materiales (Bubenzer et al., 1983; Meyyappan et al., 2003; Grill, 2009), y en particular silicio en lámina delgada (Plá et al., 2002; Fujiwara et al., 2004; Veneri et al., 2004; Bhattacharya y Das, 2007; Filonovich et al., 2009).

La técnica consiste básicamente en aplicar un campo eléctrico mediante una fuente de radio-frecuencia (RF-PECVD) entre dos electrodos dentro de una cámara de vacío. El plasma que se genera por la aplicación de dicho campo está formado por diferentes especies (iones, radicales neutros, electrones), procedentes de las moléculas gaseosas introducidas previamente en la cámara y después disociadas por la energía transferida de los electrodos al plasma. El resultado final es que sobre el sustrato se deposita una lámina cuyas características dependen de las condiciones del plasma, tales como temperatura, presión, distancia entre electrodos, potencia aplicada o flujo total, entre otros.

Normalmente se utiliza una frecuencia de 13.56 MHz, aunque existe también la posibilidad de aplicar altas y muy altas frecuencias (HF-PECVD y VHF-PECVD, respectivamente).

Para depositar las láminas de silicio amorfo intrínseco que constituyen la capa pasivante posterior en los dispositivos contactados por microsinterizado láser (cf. sección 4.2), utilizamos un sistema PECVD bicámara diseñado y fabricado por *MVSystems Inc.* Para preparar los emisores de silicio amorfo dopado y microcristalino de los dispositivos que aparecen en este trabajo empleamos un equipo PECVD diferente, también bicámara, diseñado y fabricado por *Elettrorava S.p.A.*

Puede encontrarse una descripción muy detallada del primer sistema PECVD (*MVSystems Inc.*) en dos de las tesis doctorales desarrolladas en el grupo de investigación en el que se enmarca este trabajo (Barrio, 2008; Santos, 2012). Se trata de un reactor bicámara con una exclusiva de carga, apto para sustratos de hasta  $10 \times 10$  cm<sup>2</sup> o 4 pulgadas de diámetro, en el cual, en ambas cámaras de depósito, el electrodo de potencia es el inferior y los gases ingresan por un lateral. Respecto del sistema de *Elettrorava*, a continuación señalamos sus características más destacadas.

**Sistema PECVD bicámara de *Elettrorava S.p.A.*** Este equipo consta de dos cámaras de depósito y una esclusa central (véase la figura 2.1). Para evitar la contaminación cruzada, se utilizó una de las cámaras para depositar materiales intrínsecos y dopados de tipo n (como el emisor frontal de nuestras células de heterounión), y la otra para depositar materiales dopados de tipo p (por ejemplo, el emisor posterior de silicio microcristalino desarrollado en la sección 4.3). Ambas cámaras están asociadas a sendos sistemas dobles de bombeo, cada uno de los cuáles consta, en paralelo, de un sistema “turbomolecular-rotatoria” para el vacío previo y otro “root-rotatoria” para el vacío en proceso.



(a)



(b)

*Figura 2.1:* Fotografías del sistema de depósito PECVD de *Elettrovava S.p.A.* (a) Pueden verse, de izquierda a derecha, el autómata programable, las cámaras y la esclusa en la parte central, las líneas de gases, los controladores de flujo en un lateral de la mesa y las entradas a las bombas rotatorias en el extremo derecho. Debajo de la mesa y conectadas a las cámaras de depósito se encuentran las bombas turbomoleculares. (b) Detalle del sistema en el que puede apreciarse el conjunto cámaras-esclusa y los brazos mecánicos que lo conectan.

Dentro de cada cámara, el ingreso de los gases se produce a través del propio cátodo por medio de múltiples orificios practicados en el mismo, lo que genera una especie de ducha gaseosa en el espacio interelectródico que mejora la homogeneidad de las muestras depositadas sobre áreas grandes. El portamuestras constituye el electrodo de tierra, tiene unas dimensiones de  $16.5 \times 16.5 \text{ cm}^2$  y admite sustratos circulares (v.g. obleas) de 4 y 6 pulgadas de diámetro.

La esclusa es un compartimento adicional que sirve para introducir/extraer las muestras colocadas sobre un portasustratos dentro/fuera del sistema. De esta manera es posible transferir las muestras de una a otra cámara sin necesidad de romper el vacío, y además sirve como estancia intermedia en la que se mantienen las muestras tras su preparación mientras se enfrían, para evitar su contaminación y oxidación, o su fractura, por un bajada repentina de la temperatura. Este compartimento se encuentra separado de ambas cámaras mediante sendas compuertas tipo “guillotina”, pero sendos brazos mecánicos permiten la transferencia de muestras entre la esclusa y las cámaras cuando las compuertas se abren. La esclusa está conectada a una bomba rotatoria que permite generar un vacío razonable y evitar así la contaminación de las cámaras.

Existe una instalación de tuberías mediante la cual pueden introducirse en el sistema diferentes gases (silano, fosfina, trimetilboro, hidrógeno y helio, entre otros) cuya entrada a las cámaras está gobernada por un controlador de flujo específico para cada uno.

Las bombas, el estado de las cámaras y los parámetros de depósito (presión, potencia aplicada al plasma, flujos de gases, temperatura, etc.) son controlados a través de un autómata programable.

#### 2.1.1.2. Pulverización catódica

El método de pulverización catódica (*“Magnetron Sputtering”* en inglés) es una técnica de PVD (*“Physical Vapour Deposition”* o depósito físico a partir de la fase de vapor) muy utilizada también para depositar materiales en lámina delgada.

En este proceso los átomos de un blanco son arrancados por partículas energéticas aceleradas en un plasma reactivo y depositados sobre la superficie del sustrato. Las partículas energéticas mencionadas son normalmente átomos ionizados de algún gas noble, acelerados por un campo eléctrico generado entre el cátodo (que generalmente coincide con el blanco) y el ánodo (que suele ser el portasustratos).

El sistema empleado (figura 2.2) es un pulverizador diseñado y fabricado por la empresa *Oerlikon-Leybold Vacuum (OLV)*, con una cámara cilíndrica conectada a un sistema de bombas turbomolecular-rotatoria en serie. En este caso el blanco constituye el cátodo y el portasustratos es el ánodo.



*Figura 2.2:* Fotografía del sistema de pulverización catódica tipo magnetrón de OLV. Puede verse, de izquierda a derecha, el brazo mecánico que comunica la cámara de carga con la cámara de depósito y las bombas turbomoleculares debajo de ésta. A la derecha el autómata programable que gobierna los parámetros de depósito y el ordenador que lo controla.

También cuenta con una cámara de carga, con capacidad para dos portasustratos, que está conectada a una bomba rotatoria. Esta cámara de carga permite mantener la cámara de depósito en vacío y a la temperatura deseada durante las maniobras de carga y descarga de sustratos y muestras, lo cual supone un ahorro de energía y tiempo, evitando además la entrada de especies contaminantes dentro de la cámara.

En el presente trabajo utilizamos un blanco de  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (98/2 % wt) para depositar mediante esta técnica óxido de zinc dopado con aluminio, AZO o  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ; un óxido conductor transparente que actúa como capa antirreflectante y como parte del contacto frontal en nuestras células de SHJ y del que trataremos en la subsección 3.4.1.

### 2.1.1.3. Evaporación térmica

La evaporación térmica es un proceso de depósito de materiales muy simple, generalmente utilizado para metales. Es elegido con frecuencia en los laboratorios dadas la velocidad y la sencillez con que pueden depositarse los materiales.

Consiste en hacer circular corriente por una canastilla metálica<sup>1</sup> dentro de la cual se ha colocado previamente el material que se quiere evaporar (plata, aluminio, titanio, etc.). El calentamiento por efecto Joule de la canastilla hasta el punto de ebullición del material que se quiere depositar provoca la evaporación del mismo. Las partículas del material alcanzan el sustrato siguiendo una trayectoria rectilínea gracias al vacío que existe dentro de la cámara.

El sistema utilizado para evaporar los contactos (figura 2.3) es un evaporador diseñado y fabricado también por la empresa *OLV*, con una sola cámara conectada a un sistema de bombas turbomolecular-rotatoria en serie; por lo que resulta necesario presurizar la cámara como paso previo a la introducción y extracción de las muestras. Por este motivo, es conveniente limpiar el sistema con asiduidad para evitar la contaminación de las paredes, que se cubren de los metales evaporados tras una serie relativamente corta de procesos de depósito. El plato sobre el que se colocan las muestras gira, de manera que podemos asegurar que todas las muestras colocadas reciben el mismo flujo de partículas metálicas durante la evaporación y por tanto el material se evapora de forma homogénea.

---

<sup>1</sup>Generalmente la canastilla es de wolframio puesto que es el metal con el punto de fusión (3422 °C) más elevado de todos los metales y el punto de ebullición (5555 °C) más alto de todos los elementos conocidos (Daintith, 2003).



Los metales que se desea evaporar deben ser limpiados antes con etanol en un baño de ultrasonidos para eliminar la contaminación, que influye negativamente en la resistencia final de los contactos que se quieren preparar. La muestra, por su parte, debe ser colocada en el mencionado plato giratorio sobre una máscara (normalmente de aluminio o acero) que determina la figura geométrica que se desea imprimir en la misma.



*Figura 2.3:* Fotografía del sistema de evaporación térmica de OLV. Puede verse la cámara de depósito y el puesto de control. Las bombas turbomolecular y rotatoria se encuentran detrás de éste.

Todos los contactos metálicos de láminas y células que aparecen en esta tesis fueron depositados mediante evaporación. Un caso importante es el estudio de la geometría del contacto frontal (véase el apartado 3.4.3). Para llevarlo a cabo, primero se diseñó la forma de las máscaras de evaporación de acuerdo con las predicciones de nuestro modelo para la resistencia serie. A continuación, se fabricaron las máscaras mediante corte por láser a partir de láminas

de acero, para lo cual contamos con la ayuda de la Dra. I. Sánchez-Aniorte, del Centro Láser de la UPM. Se probaron láminas de acero de diferentes espesores, puesto que las más finas ( $75\ \mu\text{m}$ ) quedaban demasiado alabeadas tras el corte y las más gruesas generaban demasiada sombra durante la evaporación, con lo que obteníamos contactos muy irregulares. Finalmente se concluyó que el espesor más adecuado es  $150\ \mu\text{m}$ .

### 2.1.2. Células

Todas las obleas (de silicio cristalino pulido de tipo CZ o FZ) utilizadas como sustrato para las células solares fueron sumergidas durante dos minutos en una solución de HF al 1 % en agua DIW ( $18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) para eliminar el óxido nativo ( $\text{SiO}_2$ ) justo antes de ser introducidas en la cámara de depósito. Este método de limpieza fue optimizado durante el trabajo de tesis de la Dra. [R. Barrio](#) (2006; 2008).

Las técnicas mencionadas anteriormente de PECVD, pulverización catódica y evaporación térmica fueron utilizadas para depositar los emisores, OCTs y contactos metálicos, respectivamente, de nuestras células.

En general, el contacto posterior en nuestras células es simplemente una lámina de unos 200 nm de aluminio evaporada sobre la parte posterior de la oblea y recocida durante al menos diez horas a  $180^\circ\text{C}$  en la cámara de PECVD, justo antes del depósito del emisor frontal, para conseguir un contacto óhmico de la interfaz Al/c-Si. Sin embargo, como se verá en el capítulo 4, se probaron dos maneras alternativas para mejorarlo: (1) el depósito, mediante PECVD, de una lámina de silicio microcristalino sobre el absorbente antes de evaporar la lámina metálica (véase el epígrafe 2.1.1.1 y la sección 4.3), y (2) la realización del contacto mediante microsinterizado por láser (LFC, véase la sección 4.2). Ambas técnicas permiten ahorrar el paso de recocido del contacto metálico posterior mencionado anteriormente.

#### 2.1.2.1. Contacto por microsinterizado láser

Esta técnica fue desarrollada por primera vez en el Fraunhofer ISE por Schneiderlöchner et al. (2002) como una alternativa al proceso utilizado en la

creación de contactos puntuales en la parte posterior de las células PERC, que generalmente implica el uso de materiales costosos y procesos de larga duración como la fotolitografía.

La técnica de contacto por microsinterizado láser consiste en el trazado de una red de contactos puntuales en la parte posterior del dispositivo que conectan directamente el absorbente con la capa metálica, a través una capa pasivante que inhibe la recombinación de los portadores minoritarios (Schneiderlöchner y Grohe, 2002). Es común depositar la capa metálica por evaporación o por pulverización. El contacto se produce con un haz láser que incide sobre el contacto posterior de la muestra. La energía del haz incidente es transferida a las capas metálica y pasivante, las cuales se funden dando lugar una aleación cuyo nivel de dopado es más elevado que el del sustrato, en principio. Es decir, se crea una región  $p/p^+$  que mejora la colección de los portadores (Kray et al., 2007).

Como puede intuirse, la potencia del haz, el número de pulsos, la distancia y posición de los puntos de contacto, o las propiedades y espesor de las capas metálica y pasivante son algunos de los parámetros que influyen de manera crítica sobre las propiedades del contacto (Glunz et al., 2004; Nekarda et al., 2010; Ortega et al., 2011).

La rapidez y simplicidad de esta técnica son dos ventajas muy destacables que, añadidas a la posibilidad de crear regiones  $p^+$  en las inmediaciones de los cráteres formados, hacen de ella una alternativa adecuada para el contacto posterior de las células de SHJ, cuya interfaz sustrato/contacto posterior es afectada normalmente por velocidades de recombinación bastante elevadas.

Los contactos láser fueron realizados por la Dra. I. Sánchez-Aniorte del Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid con un láser de estado sólido *Spectra Physics Explorer* bombeado por diodo (DPSS por sus siglas en inglés “*Diode Pumped Solid State*”) de  $\text{Nd:YVO}_4$  (Sánchez-Aniorte et al., 2012), con una longitud de onda de 532 nm, unos pulsos cortos (15 ns), y una frecuencia de repetición fija de 20 kHz. La luz láser es dirigida hacia la muestra a través de un escáner galvanométrico con una lente cuya distancia focal es de 250 mm. El haz a la salida del sistema óptico define una circunferencia

de 15  $\mu\text{m}$  de radio sobre la muestra. El número de pulsos es controlado por medio de un obturador electro-mecánico.

Veremos en la sección 4.2 la aplicación de esta técnica a nuestras células después de probar las propiedades de los contactos en protodispositivos.

## 2.2. Técnicas de caracterización

A continuación se describen los métodos utilizados para caracterizar óptica, eléctrica y estructuralmente los materiales y dispositivos.

### 2.2.1. Materiales

La caracterización óptica de los materiales preparados durante el curso de este trabajo (a-Si:H,  $\mu\text{c-Si:H}$  y ZnO:Al) se centró fundamentalmente en la medida de los espectros de reflectancia y transmitancia, así como de reflectancia hemisférica en algunos casos. La caracterización eléctrica se llevó a cabo mediante medidas de conductividad en condiciones de oscuridad e iluminación. También se midió la dependencia de la conductividad en condiciones de oscuridad con la temperatura (para poder calcular la energía de activación en el caso de las láminas de silicio microcristalino, por ejemplo). Puede encontrar el lector una descripción exhaustiva de las técnicas mencionadas, así como del análisis de los datos obtenidos con las mismas, en las tesis doctorales de Gandía (2007); Barrio (2008) y Santos (2012), realizadas en el mismo grupo de trabajo. En los párrafos siguientes describiremos brevemente estas y otras técnicas utilizadas en diferentes puntos de la investigación.

#### 2.2.1.1. Caracterización óptica

Para caracterizar ópticamente los materiales se obtuvieron los espectros de reflectancia,  $R(\lambda)$ , y transmitancia,  $T(\lambda)$ , en el intervalo de longitudes de onda  $\lambda = [300, 3000]$  nm con la ayuda de un espectrofotómetro. A partir de estos espectros se calcularon los espesores de las láminas mediante el

procedimiento estándar propuesto por Tomlin (1968) sobre los resultados originales de Heavens (1955), ampliado posteriormente para incluir hasta cierto punto los efectos debidos a la rugosidad superficial y a la heterogeneidad de las láminas por Hernández-Rojas et al. (1992). Este procedimiento se encuentra implementado en la aplicación informática GRAFO para el cálculo de constantes ópticas y eléctricas, desarrollada por los Dres. J. Cárabe y J.J. Gandía (2007).

También se midieron los espectros de reflectancia hemisférica,  $R_{HEM}(\lambda)$ , en el intervalo de  $\lambda \in [300, 1300]$  nm, que permiten computar todas las pérdidas ópticas que se producen por reflexión en la superficie de un material. Lo cual resulta fundamental, por ejemplo, para determinar la aplicabilidad del ZnO:Al en las células de SHJ (véase la sección 3.4.1). En ese caso se mide una lámina depositada sobre una oblea de c-Si (porque es precisamente la disminución de la reflexión del sistema OCT/c-Si lo que resulta relevante).

Para realizar estas medidas se utilizó un espectrofotómetro de dispersión de doble haz de la marca *Perkin-Elmer*, modelo *Lambda 1050*. El equipo consta de una fuente de iluminación doble, con una lámpara de deuterio para la región UV y otra de haluro de tungsteno para el Vis/NIR. También incluye un monocromador con dos redes de difracción que permiten barrer el intervalo UV/Vis/NIR.

Como paso previo a cada sesión de medidas, el equipo realiza dos correcciones: (a) de fondo y (b) de cero, que permiten eliminar (a) los efectos producidos por la diferencia de intensidad entre el canal de referencia y el canal de medida y (b) el ruido producido a niveles de irradiancia bajos.

El equipo cuenta con diferentes accesorios para cada tipo de espectro: un portamuestras con una apertura que permite pasar la luz transmitida por la muestra, para los espectros de *transmitancia*; un accesorio que contiene un conjunto de espejos que desvían el haz hacia la muestra para que ésta lo refleje, para los de *reflectancia especular*; y una esfera integradora de 60 mm de diámetro, para los de *reflectancia hemisférica*.

### 2.2.1.2. Caracterización eléctrica estándar

Para caracterizar eléctricamente los materiales depositados se midió su característica corriente–tensión ( $I - V$ ) en condiciones de oscuridad y de iluminación, en polarización inversa y directa, a temperatura ambiente ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). A partir de estas curvas es posible obtener la resistividad o conductividad de los materiales en dichas condiciones y deducir las posibles deficiencias que existan en su estructura interna. En algunos casos también se midió la característica corriente-tensión en función de la temperatura, con el objetivo de calcular la energía de activación del material.

Se utilizó un sistema de caracterización eléctrica de materiales y dispositivos, diseñado por los Dres. J. Cárabe y J.J. Gandía, denominado MEDEL (MEDidas ELéctricas), cuya estructura y principios de funcionamiento pueden encontrarse muy detallados en la tesis doctoral de Gandía (2007).

Como puede verse en la figura 2.4, el sistema está formado por varios accesorios y equipos de medida. Un *baño termostático* sirve para controlar la temperatura de la “*cazoleta*” donde se introduce la muestra que se quiere medir. Dentro de esta cazoleta se encuentran un *termopar*, para medir la temperatura de la muestra durante el proceso de medida, y *cuatro puntas* metálicas, para conectar la muestra a los equipos de medida: (a) Una *fuentes bipolar Keithley 228A* con función de carga electrónica, para polarizar la muestra, (b) un *electrómetro* y (c) un *multímetro* para medir la corriente que atraviesa la muestra (o es generada por ella, cuando se miden células). Se puede elegir el electrómetro o el multímetro en función del orden de magnitud de las corrientes involucradas en la medida.

Para las medidas en condiciones de iluminación el sistema cuenta con un *simulador solar de clase A* de la marca *Steuernagel Lichttechnik*, modelo *Atlas SC-575*, que contiene una lámpara de haluro metálico regulable en potencia capaz de proporcionar un espectro razonablemente similar AM1.5G con una irradiancia calibrada de  $100\text{ mW/cm}^2$ . Además, sobre el borde superior de la cazoleta se localiza un *fotodiodo* de referencia que permite conocer si la cantidad de irradiancia incidente es correcta, comparándola con la calibración que se efectúa al principio de cada medida. Dicha calibración es realizada

con ayuda de una *célula de referencia* de silicio cristalino encapsulada y calibrada por un laboratorio externo.



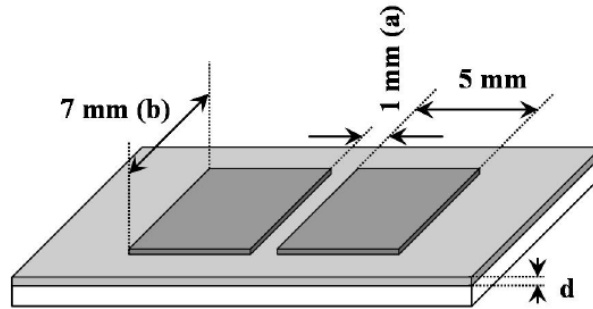
*Figura 2.4:* Sistema de medidas eléctricas MEDEL. En la parte superior pueden verse los equipos de medida (electrómetro, multímetro) y la fuente de corriente. En la parte inferior se encuentra el ordenador que controla las medidas, un baño termostático para controlar la temperatura, el portamuestras y el simulador solar.

Para realizar las medidas se evaporaron dos electrodos de aluminio en una configuración coplanar (ver figura 2.5) sobre la superficie de las láminas para poder conectar las puntas de medida.

A partir de las medidas de conductividad en función de la temperatura puede calcularse la energía de activación,  $E_A$ , a partir de la siguiente expresión de tipo Arrhenius:

$$\sigma_{OSC} = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (2.1)$$

donde  $\sigma_{OSC}$  es la conductividad en condiciones de oscuridad,  $\sigma_0$  es un factor pre-exponencial,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. En la sección 4.3 veremos un ejemplo de medida de la energía de activación a partir de las curvas  $I - V$  en función de la temperatura (en el intervalo 5-90 °C).



*Figura 2.5:* Esquema de configuración de las muestras utilizadas para medir la conductividad de un material. Los electrodos se encuentran en una configuración coplanar y en el dibujo se muestran sus dimensiones.  $d$  es el espesor de la lámina. Fuente: (Gandía, 2007).

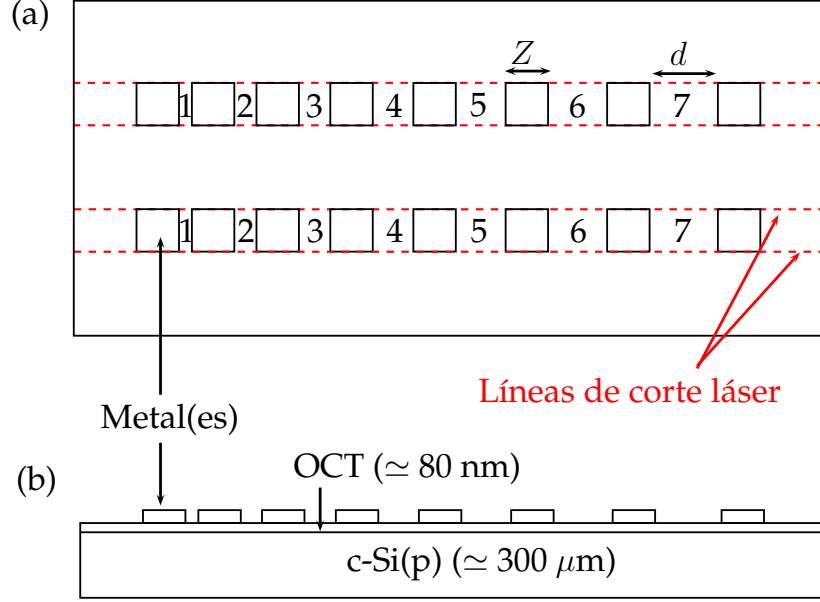
### 2.2.1.3. Caracterización eléctrica mediante TLM

El Método de la Línea de Transmisión (TLM, del inglés “*Transmission-Line Method*”) es una técnica generalmente utilizada para determinar la resistencia de contacto de una unión o multiunión metal/semiconductor (Marlow y Das, 1982; Meier y Schroder, 1984).

Básicamente, la técnica consiste en medir la resistencia que presentan diferentes canales, con una anchura fija y longitud variable, entre un número concreto de electrodos metálicos. Se puede ver un esquema de la configuración utilizada para estas medidas en la figura 2.6, donde se indica el valor medio de la anchura de los electrodos,  $Z$ . Y en la tabla 2.1 se listan los valores de la distancias entre electrodos,  $d$ . Normalmente se ataca la superficie de la muestra mediante RIE (por sus siglas en inglés, “*Reactive Ion Etching*”) para



conseguir una estructura de tipo mesa<sup>2</sup>. Así se consigue aislar los contactos y evitar fugas laterales de corriente (Weimar et al., 2001; Ueng et al., 2001).



*Figura 2.6:* Representación esquemática en (a) planta y (b) alzado de las muestras utilizadas en el método de TLM para medir la resistencia de contacto entre un semiconductor (en este caso OCT) y un metal (o bicapa metálica). Los canales están numerados de 1 a 7 ( $N$  en la tabla 2.1). La anchura de los contactos metálicos (cuadrados) es  $Z = 1.97 \pm 0.09$  mm. Las longitudes de los canales,  $d$ , pueden encontrarse en la tabla 2.1.

En nuestro caso el TLM se usó para medir la resistencia de contacto entre los OCTs y las rejillas metálicas. Para poder medir sin fugas de corriente laterales optamos por definir los canales de circulación de corriente mediante láser.

A partir de la pendiente que presenta la curva  $I - V$  medida para cada canal se obtiene una resistencia entre electrodos,  $R_{EE}$ , que puede expresarse en función de la distancia entre éstos,  $d$ , como

$$R_{EE}(d) = R_{\square} \cdot \frac{d + 2L_T}{Z} \quad (2.2)$$

<sup>2</sup> Un transistor “mesa” es un dispositivo que se encuentra *sobre* el sustrato, es decir, aislado del material que lo rodea (que puede asemejarse a la forma de una mesa). La estructura suele conseguirse atacando la superficie para definir el área del dispositivo y prevenir así las fugas de corriente a su alrededor.

$N$	$d$ (mm)
1	$0.41 \pm 0.03$
2	$0.53 \pm 0.02$
3	$0.65 \pm 0.02$
4	$0.80 \pm 0.03$
5	$0.98 \pm 0.02$
6	$1.18 \pm 0.04$
7	$1.29 \pm 0.03$

*Tabla 2.1:* Valores medios de la longitud de los canales (o distancia entre electrodos),  $d$ , en las muestras de TLM. Los canales están numerados mediante  $N = [1, 7]$  (ver figura 2.6).

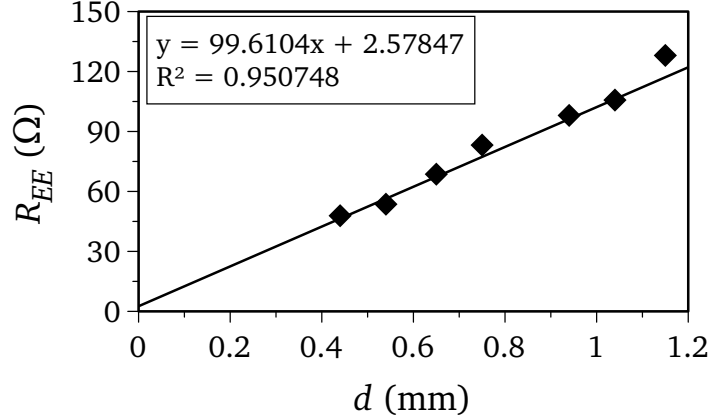
donde  $R_{\square}$  es la resistencia de hoja o resistencia por cuadrado de la lámina semiconductora,  $Z$  la longitud de los electrodos y  $L_T$  la longitud de transmisión, definida como la porción de la anchura de los electrodos que, en promedio, es realmente atravesada por la corriente. La longitud de transmisión puede expresarse como  $L_T = \sqrt{\frac{R_C}{R_{\square}}}$  (Marlow y Das, 1982).

Podemos entonces obtener una curva formada por los puntos experimentales  $R_{EE}(d)$  y ajustarla a una ecuación lineal del tipo  $R_{EE}(d) = a + b \cdot d$ , es decir, a la ec. (2.2) con  $a = 2\frac{R_{\square} \cdot L_T}{Z}$  y  $b = \frac{R_{\square}}{Z}$  (véase por ejemplo la figura 2.7). A partir de este ajuste pueden calcularse la resistencia por cuadro de la lámina semiconductora como  $R_{\square} = Z \cdot b$  y la longitud de transmisión como  $L_T = \frac{a}{2b}$ .

Ahora bien, considerando la definición de  $L_T$ , podemos expresar la resistencia de contacto como  $R_C = R_{\square} \cdot L_T^2$ , y también podemos definir una resistencia específica de contacto  $r_C = A \cdot R_C$ , donde  $A$  es el área de cada electrodo. Esta resistencia específica de contacto sirve para comparar los valores de diferentes muestras puesto que está normalizada al área.

El ajuste lineal de la curva  $R_{EE}(d)$  será tanto más fiable cuanto más se parezcan el valor de  $R_{\square}$  obtenido a partir del ajuste y el valor medido directamente sobre la muestra (con un sistema de cuatro puntas, por ejemplo). Además, el método puede considerarse válido siempre que:  $L_T$  sea mucho menor que la longitud de los electrodos ( $Z$ ) y  $d$  sea mayor que el espesor de la capa conductora (Marlow y Das, 1982; Weimar et al., 2001). Como se

verá en el apartado 3.4.2, nuestras medidas cumplen satisfactoriamente estos requisitos.



*Figura 2.7:* Medidas de la resistencia en los siete canales de una muestra de Ti-Ag sobre AZO para obtener la resistencia de contacto mediante el método de TLM. En este ejemplo  $a = 2.58 \Omega$  y  $b = 99.61 \Omega/\text{mm}$ , por lo que la resistencia específica de contacto resultó ser:  $r_C = 56 \pm 1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Para realizar estas medidas se utilizó el sistema MEDEL (véase apartado 2.2.1.2) en la configuración de cuatro puntas, dado que en principio la corriente que atraviesa los canales debería ser elevada (en nuestras medidas las corrientes alcanzan valores del orden de 0.2 A).

En la subsección 3.4.2 veremos cómo se utilizó el método de TLM para encontrar una combinación de metales adecuada para la rejilla metálica frontal de nuestras células, en la estructura *Metal/ZnO:Al*.

#### 2.2.1.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que permite obtener información sobre los modos de baja frecuencia (vibracional, rotacional) dentro de un sistema o material. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, normalmente procedente de un láser que emite en el intervalo visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano. La luz del láser interacciona con los estados excitados del sistema (vibraciones moleculares o

fonones de la red) lo que provoca un salto de la energía de los fotones dispersados con respecto a los fotones incidentes. A partir de este salto energético puede obtenerse información sobre los modos vibracionales del sistema.

En general, la muestra es iluminada con un haz láser de una frecuencia determinada y la radiación electromagnética recibida desde el punto iluminado es separada cromáticamente por una red de difracción. La radiación dispersada elásticamente, que tiene la misma longitud de onda que el láser, llamada *dispersión elástica Rayleigh*, es filtrada, mientras que el resto de la luz colectada es dirigida hacia un detector que mide la energía de la radiación dispersada de forma inelástica.

Esta técnica se utilizó para caracterizar morfológicamente las láminas de silicio microcristalino de la sección 4.3. El sistema que se empleó es un modelo *Lab-Ram* de *Horiba Jobin-Yvon*, en una configuración de retrodispersión confocal (*“confocal backscattering”*), con un láser de Ar como fuente de excitación que emite radiación con una longitud de onda de 532 nm.

A partir de los espectros Raman de una lámina de silicio amorfo/microcristalino se puede calcular la fracción de fase cristalina que existe dentro de dicho material. Para ello, puede definirse el factor de cristalinidad Raman,  $\chi_C$ , como (Veprek et al., 1987; Vallat-Sauvain et al., 2006; Chowdhury et al., 2007):

$$\chi_C = \frac{I_{(\mu)c}}{I_{(\mu)c} + I_A} = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}} \quad (2.3)$$

donde  $I_{(\mu)c}$  e  $I_A$  representan las intensidades Raman asignadas a la fase (micro)cristalina y amorfa, respectivamente. Esta relación tiene en cuenta la contribución de las fases cristalina ( $I_{520}$ ) y amorfa ( $I_{480}$ ), así como un pico adicional que aparece a 510 nm. Este pico ( $I_{510}$ ) engloba los efectos de los bordes de grano y varía en función del tamaño medio de los granos del material (Veprek et al., 1987; Droz et al., 2004), así que podríamos decir que este pico determina si realmente el material es cristalino (en ausencia del pico) o microcristalino.

El factor de cristalinidad Raman puede subestimar la fracción cristalina “real” y por ello debería ser entendido como una medida cualitativa, y no cuantitativa, de la proporción de fase cristalina dentro del material, que

puede utilizarse para comparar valores relativos, pero no como una medida absoluta (Ossadnik et al., 1999; Vallat-Sauvain et al., 2006; Ledinsky et al., 2006, 2008).

### 2.2.1.5. Elipsometría espectroscópica

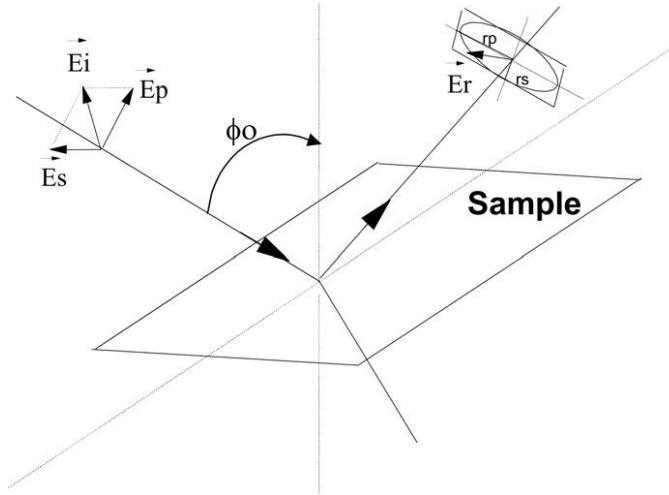
La elipsometría espectroscópica (o SE por sus siglas en inglés “*Spectroscopic Ellipsometry*”) es un método de caracterización óptica que sirve para analizar las propiedades dieléctricas (índice de refracción complejo o función dieléctrica) de materiales, principalmente en lámina delgada. Puede ser empleada también para caracterizar la composición, rugosidad, espesor, carácter cristalino, concentración de dopado, conductividad eléctrica y otras propiedades del material.

La técnica se basa en el hecho de que la reflexión de la luz en una interfaz dieléctrica depende de la función dieléctrica de ésta y del estado de polarización de la luz, mientras que la transmisión de luz a través de una lámina transparente cambia la fase de la onda incidente en función del índice de refracción del material (Irene y Tompkins, 2005).

La radiación incidente tiene un estado de polarización conocido (generalmente lineal) y la radiación reflejada por el material en cuestión tendrá un estado diferente (polarización elipsométrica), como puede verse en la figura 2.8. La diferencia entre ambos estados es cuantificable, por ejemplo mediante los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  (ecuaciones 2.7 y 2.8). A partir de éstos puede obtenerse la función dieléctrica. Por esta razón la SE es una técnica tan precisa y sensible a los cambios en las propiedades ópticas de un material, puesto que no se mide simplemente el cambio en la intensidad de la luz reflejada, sino el cambio en su estado de polarización.

El sistema utilizado para caracterizar nuestros materiales es un elipsómetro de fase modulada modelo *UVISSEL* de *Horiba Jobin-Yvon*, del IMIP-CNR (Bari, Italia). Se tomaron las medidas en el intervalo espectral (180–1700) nm

con una resolución de 1 nm y un ángulo de incidencia  $\phi_0 = 70^\circ$ <sup>3</sup>. Agradecemos al Dr. G. Bruno que dirige dicho instituto y a la Dra. M. Losurdo por la supervisión y consejos en el modelizado y análisis de las muestras presentadas en este trabajo de tesis.



*Figura 2.8:* Figura esquemática con los ángulos y vectores del campo eléctrico en una medida de elipsometría.

**Modelos ópticos de las medidas de elipsometría.** Supongamos que la luz incidente sobre la muestra es una onda plana. Si se define el plano de incidencia como el plano que contiene el rayo incidente y el rayo reflejado, puede describirse el vector del campo eléctrico como suma de dos componentes:  $E_S$  y  $E_P$ , componentes perpendicular y paralela al plano de incidencia, respectivamente (ver figura 2.8). Cada componente se comporta de manera diferente frente al fenómeno de reflexión y por tanto se produce un cambio en el estado de polarización de la luz. La reflexión de cada componente viene dada por los coeficientes de reflexión de Fresnel en la dirección perpendicular

$$r_S = \frac{E_S^R}{E_S^I} = |r_S|e^{i\delta_S} \quad (2.4)$$

<sup>3</sup>El ángulo de Brewster se define como el ángulo de incidencia ( $\phi_0$  en la figura 2.8) para el cual la componente  $p$ , polarizada en la dirección paralela al plano de incidencia, se hace nula. Para láminas delgadas depositadas sobre Si el ángulo de Brewster es  $\phi_B = 70^\circ$  (Irene y Tompkins, 2005).

y paralela al plano de incidencia

$$r_P = \frac{E_P^R}{E_P^I} = |r_P|e^{i\delta_P} \quad (2.5)$$

donde  $E$  representa la amplitud de la componente incidente ( $I$ ) o reflejada ( $R$ ) del campo eléctrico en cada una de las direcciones y  $\delta$  es la fase de las mismas.

Lo que mide el elipsómetro es en realidad la relación entre estos dos coeficientes,

$$\rho = \frac{r_P}{r_S} = \text{tg } \Psi e^{i\Delta} \quad (2.6)$$

siendo

$$\text{tg } \Psi = \frac{|r_P|}{|r_S|} \quad (2.7)$$

$$\Delta = \delta_P - \delta_S \quad (2.8)$$

los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

Utilizando la ley de Snell y considerando una lámina semi-infinita, puede obtenerse una expresión (Aspnes y Seraphin, 1976; Irene y Tompkins, 2005) que relaciona el cociente  $\rho$  y la función pseudo-dieléctrica del material,  $\hat{\varepsilon}$ :

$$\hat{\varepsilon} = \left[ 1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \text{tg}^2 \phi_0 \right] \cdot \text{sen}^2 \phi_0 \quad (2.9)$$

donde  $\phi_0$  es el ángulo de incidencia de la luz con respecto a la recta perpendicular a la superficie de la muestra (ver figura 2.8).

Las propiedades ópticas de los materiales (tanto la parte imaginaria como la parte real) son función de la longitud de onda, debido a la existencia de diferentes procesos de absorción (entre bandas, intrabanda o por portadores libres). Esta dependencia viene descrita por las llamadas “fórmulas de dispersión”, de las que existen diferentes tipos:

1. Determinadas *empíricamente*. Sólo válidas para los materiales en los que el índice de refracción varía de forma simple con la longitud de

onda. El ejemplo más sencillo es la fórmula de Cauchy, que se utiliza únicamente para materiales transparentes.

2. Basadas en modelos de *un oscilador clásico*. Derivadas a partir de la ecuación de movimiento de una carga dentro de un campo eléctrico. Las más representativas son la del oscilador de Lorentz o el modelo de Drude.
3. Basadas en modelos de *varios osciladores*. Consideran varias cargas dentro de un campo eléctrico. La más conocida es la de Tauc-Lorentz.

Sin embargo, cuando se trata de materiales que son una mezcla de fases o de otros materiales, debe utilizarse un tipo de aproximaciones distintas denominadas de medio efectivo o EMA (por sus siglas en inglés, “*Effective Medium Approximation*”). Existen diferentes tipos de EMAs, aunque es la “*Aproximación de medio efectivo de Bruggeman*” (BEMA por sus siglas en inglés) la más extendida para el análisis de materiales con diferentes fases. Esta aproximación está a su vez basada en el modelo de Maxwell–Garnett, en el que se supone que una de las fases se encuentra en una proporción ínfima en forma de pequeñas esferas dentro de la otra fase. En el caso de BEMA puede haber más de dos fases y en proporciones variables (Bruggeman, 1935).

En la descripción de materiales microcristalinos BEMA es también generalmente la aproximación más extendida (Losurdo et al., 2001, 2004; Summonte et al., 2004; Fontcuberta i Morral et al., 2004; Filonovich et al., 2009; Chen et al., 2009), dado que permite describir su función pseudo-dieléctrica mediante las funciones correspondientes a sus componentes. Además, esta aproximación puede ser extendida a un conjunto cualquiera de láminas superpuestas.

En efecto, si se supone que las funciones dieléctricas y las fracciones volumétricas de cada fase son, respectivamente,  $\varepsilon_i$  y  $f_i$  ( $\forall i = 1, 2, 3, \dots, n$ ), entonces la función dieléctrica del medio efectivo BEMA,  $\varepsilon$ , cumple la ecuación:

$$\sum_{i=1}^n f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0 \quad (2.10)$$



una ecuación polinómica cuyo grado es igual al número de componentes dentro del material.

Finalmente, para el ajuste del modelo a los datos experimentales se utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt, basado en el cálculo de derivadas parciales.

En la sección 4.3 se muestra un estudio sobre el silicio microcristalino en el que se deduce la estructura interna del material a partir de medidas de SE. En este material existen diferentes fases: *cristalina* (c-Si), *amorfa* (silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H), *microcristalina*, y *porosa* (formada por intersticios entre los granos y el tejido amorfo); por tanto es un buen candidato para utilizar la aproximación BEMA. En principio, puede considerarse que cada lámina de silicio microcristalino tiene una estructura interna de múltiples capas, en particular tres capas apiladas una encima de otra: la *capa de incubación* (Matsuda, 1983, 1999), el *seno del material* propiamente dicho y la *capa superficial* o *rugosa*. Cada una de estas capas es considerada un medio efectivo distinto, de las fases mencionadas anteriormente, que posee, por tanto, una función dieléctrica efectiva diferente. Las funciones dieléctricas asociadas a cada fase pueden encontrarse en diferentes artículos (Palik, 1985; Logothetidis, 1989; Palik, 1991; Losurdo et al., 2004). Aún así, en el caso del a-Si:H existe tal variedad de materiales y funciones dieléctricas asociadas, debido al amplio abanico de métodos de depósito y valores del contenido de hidrógeno, que suele considerarse la función dieléctrica medida directamente de una lámina de a-Si:H depositada en el mismo reactor y en condiciones similares a las láminas microcristalinas caracterizadas (Losurdo et al., 2000). Los parámetros del modelo que describe el material pueden elegirse en función de las características que deseen conocerse. En nuestro caso elegimos doce parámetros de ajuste: las fracciones en volumen de la fase cristalina, amorfa y porosa,  $f_c$ ,  $f_a$  y  $f_{voids}$ , respectivamente, presentes en cada capa, y los espesores de éstas (capa de incubación, seno del material y superficial).

### 2.2.1.6. Tiempo de vida

Para evaluar la calidad, la concentración de dopantes o la capacidad de pasivación de determinado material depositado sobre obleas y células solares, en los estados iniciales e intermedios del proceso de fabricación, empleamos un instrumento de *Sinton Inc.* modelo *WCT-120* (figura 2.9), que permite medir el tiempo de vida,  $\tau$ , la densidad de portadores en exceso,  $\Delta n$ , o la tensión de circuito abierto implícita,  $V_{OC}^{IMPL}$ , de un material o pseudo-dispositivo sin contactos.



Figura 2.9: Fotografía de los sistemas de medida WTC y Suns- $V_{OC}$  de Sinton Inc.

Existen dos métodos de medida con este equipo: QSSPC (“*Quasi-Steady-State-PhotoConductance*” o fotoconductancia en estado cuasi-estacionario) y PCD (“*Transient PhotoConductance Decay*” o decaimiento transitorio de la fotoconductancia). El primero es el más ampliamente aplicado por ser más robusto, aunque es más apropiado utilizar el segundo cuando los tiempos de vida superan los 200  $\mu s$ .

El **método QSSPC** consiste básicamente en aplicar con una lámpara “*flash*” un pulso de luz largo, con un ritmo de desvanecimiento lento<sup>4</sup>, sobre la muestra. Mientras dura el pulso se mide la conductividad de hoja de la muestra (mediante una bobina acoplada por inducción) y la intensidad del pulso (con un fotodiodo calibrado) en función del tiempo, teniendo en cuenta que cada instante corresponde a un nivel de inyección diferente. A continuación se transforma la conductividad de hoja en la densidad de portadores en exceso,  $\Delta n$ , para cada instante (utilizando modelos teóricos sobre la movilidad de los portadores como función de los niveles de dopado e inyección) y la intensidad del pulso en el ritmo de generación de pares  $e^- - h^+$ ,  $G$  (mediante una estimación de la cantidad de luz absorbida por la muestra basada en el coeficiente de absorción). Por último, se calcula  $\tau$  como función de  $\Delta n$  gracias a la condición de equilibrio  $\Delta n = G\tau$

En el **método PCD** la muestra se somete a un pulso rápido de luz que decae rápidamente (aproximadamente entre 10 y 20  $\mu s$ ). La conductividad de hoja de la muestra, que decae a un ritmo más lento, es medida como función del tiempo cuando el destello ha terminado y los portadores se han redistribuido homogéneamente por el material. A continuación se convierte la conductividad en  $\Delta n$ , como en QSSPC, y por último se calcula la derivada con respecto al tiempo. El tiempo de vida para cada  $\Delta n$  será  $\tau = -\Delta n \frac{d(\Delta n)}{dt}$ . Para obtener resultados fiables, debería haber una densidad de portadores en exceso significativa después del pulso, es decir, el tiempo de vida de los primeros debería ser mayor que el tiempo de apagado del segundo. Esto significa que el método PCD sólo puede utilizarse para muestras con  $\tau \geq 200 \mu s$ .

El equipo *WCT-120* está constituido por una plataforma de medidas metálica, que contiene en su interior una bobina de RF (acoplada inductivamente a la muestra cuando ésta se coloca sobre la plataforma) con la que se mide la conductividad; una lámpara “*flash*” de xenon conectada a una fuente de potencia; varios filtros grises para atenuar la intensidad de la lámpara si

---

<sup>4</sup>El ritmo de desvanecimiento del *flash* debe ser al menos diez veces más lento que el tiempo de vida de los portadores (Sinton y Cuevas, 2000). Así se puede asegurar que la cantidad de portadores en exceso se mantiene estable y entonces puede suponerse que los ritmos de generación y recombinación permanecen en equilibrio.

se desea; y un ordenador con el software necesario para tomar las medidas y analizarlas (básicamente una hoja de cálculo que implementa las fórmulas anteriores para ambos métodos de medida).

En la sección 4.2 se presenta la aplicación de estas técnicas para el cálculo del tiempo de vida,  $\tau$ , y la tensión de circuito abierto implícita,  $V_{OC}^{IMPL}$ , en muestras simétricas compuestas por una oblea y dos láminas de capa pasivante (una en cada cara) de a-Si:H(i). El propósito de estas medidas era conocer la capacidad de las láminas de a-Si:H(i) para pasivar superficialmente las obleas de c-Si. Estas láminas pasivantes deberían ser introducidas también como capa amortiguadora en la intercara frontal de las células SHJ; no obstante, como ya se mencionó en la introducción, no se hizo así en el transcurso de esta tesis para simplificar el trabajo experimental, dado que el interés principal era la optimización de los contactos.

## 2.2.2. Células

### 2.2.2.1. Característica corriente-tensión

La característica de corriente-tensión, o característica  $I - V$ , es posiblemente la curva más utilizada para determinar la calidad de las células solares, dado que pueden extraerse directamente de ella parámetros fundamentales relacionados con su rendimiento. La curva medida en condiciones de oscuridad proporciona información sobre el diodo principal de la célula solar, mientras que la curva en condiciones de iluminación da información sobre la generación de corriente dentro del dispositivo cuando es iluminado. Para poder comparar las propiedades de diferentes dispositivos, estas medidas suelen realizarse en condiciones estándar de temperatura (25 °C), ya que algunas propiedades de las células como la tensión de circuito abierto presentan grandes diferencias en función de este parámetro.

La medida consiste fundamentalmente en aplicar una tensión a la célula y medir la corriente que circula por ella, tanto en polarización inversa como directa. En el caso de las medidas en condiciones de iluminación se emplean simuladores solares que generan un espectro de 100 mW/cm<sup>2</sup> similar

al espectro AM1.5G (Green, 1982; Fonash, 2010). Sin embargo, obviamente existen diferencias entre el espectro del simulador solar y el espectro de la radiación que incide sobre la superficie terrestre que proviene del sol. Por esta razón es necesario calibrar el simulador utilizado.

Existen diferentes métodos de calibración para un simulador solar, y en general se centran en el cálculo de un *factor de desajuste espectral* que da cuenta de las diferencias entre el espectro natural AM1.5G y el espectro generado por el simulador, o dicho de otra manera, determina la similitud entre las curvas  $I - V$  medidas en condiciones estándar y en el simulador (asumiendo linealidad en la respuesta de la célula). Dicho factor se define como

$$F'(E_{SIM}) = \frac{I_{SIM}(E_{SIM})}{I_{AM1.5G}} \quad (2.11)$$

donde  $E_{SIM}$  es la irradiancia integrada generada por el simulador,  $I_{SIM}$  es la corriente generada por una célula en el simulador e  $I_{AM1.5G}$  es la corriente que generaría la misma célula bajo el espectro estándar.

El procedimiento quizá más conocido es el *método ASTM*, aunque no es el más adecuado cuando se trata de dispositivos en desarrollo, puesto que es necesario un modelo teórico del dispositivo que desea medirse para aplicar la corrección espectral a la curva  $I - V$  (IEC, 2009). Por ello utilizamos el *método SMC* (Gandía et al., 2001), un procedimiento de calibración desarrollado por los Dres. J. Cárabe y J.J. Gandía que consiste esencialmente en ajustar el nivel de irradiancia integrada del simulador solar para que la corriente de cortocircuito de la célula medida sea la misma que la que produciría bajo el espectro estándar (100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5G). Para ello, es necesario medir la corriente de cortocircuito de una *célula patrón*, con respuesta espectral conocida, y calcular el factor de desajuste espectral  $F'$  como

$$F'(E_{SIM}) = \frac{I_{SIM}^P}{I_{AM1.5G}^P} \cdot \frac{\int e_{SIM}(\lambda, E_{SIM}) \cdot SR^C(\lambda) d\lambda}{\int e_{AM1.5G}(\lambda) \cdot SR^C(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{\int e_{AM1.5G}(\lambda) \cdot SR^P(\lambda) d\lambda}{\int e_{SIM}(\lambda, E_{SIM}) \cdot SR^P(\lambda) d\lambda} \quad (2.12)$$

donde  $e(\lambda)$  representa la irradiancia espectral,  $E_{SIM}$  la irradiancia espectral integrada y  $SR(\lambda)$  la respuesta espectral. Los subíndices  $SIM$  y  $AM1.5G$  representan magnitudes correspondientes al simulador y al espectro estándar, respectivamente, y los superíndices  $C$  y  $P$  se refieren a la célula medida y a la célula patrón, respectivamente. A partir de la fórmula 2.12 se puede encontrar el valor de  $E_{SIM}$  que produce cualquier valor deseado de  $F'(E_{SIM})$ ; en particular  $F'(E_{SIM}) = 1$ , que nos daría una curva  $J-V$  bajo la iluminación del simulador igual a la que se obtendría a un sol estándar bajo la iluminación natural.

El equipo utilizado para medir este tipo de curvas fue MEDEL (descrito en la subsección 2.2.1.2), que tiene implementado el método de calibración *SMC*.

La temperatura está siempre controlada por el baño termostático, y todos los parámetros de la medida pueden controlarse desde un ordenador: los equipos utilizados (voltímetro, para medir la tensión, y electrómetro o multímetro en función del orden de magnitud de la corriente), el número de puntas de medida (dependiendo del valor de la corriente en condiciones de oscuridad), etc.

Para evitar gradientes en la tensión aplicada, dada la geometría de los contactos en nuestros dispositivos (ver figura 2.12), contactamos las células con cuatro puntas cortocircuitadas por parejas, es decir, una pareja de puntas (cortocircuitadas) conectada al contacto frontal (negativo en nuestro caso) y otra conectada al contacto posterior (positivo).

En ocasiones utilizamos un sistema adicional, diseñado y montado por el Dr. José Lorenzo Balenzategui del Laboratorio de Caracterización de Células Solares (LCCS) (Balenzategui et al., 2010, 2012), bien para comparar con las medidas realizadas en nuestro equipo, o bien por la falta de disponibilidad de éste. El sistema del LCCS está formado por un simulador solar (clase AA, con una lámpara de Xe de 1600 W y un área de operaciones de  $180 \times 180$  mm<sup>2</sup>), una plataforma de medidas, una serie de equipos conectados entre sí y un ordenador que controla el proceso de medida. El paso de la luz es controlado por un obturador que permite medir tanto en modo continuo (cuasi-estático) como en modo pulsado. Normalmente utilizamos éste último, dado que evita

el calentamiento del dispositivo y las medidas son mucho más rápidas. En este modo la lámpara se encuentra encendida de forma continua, y es el obturador el que produce los pulsos, relativamente cortos y estables, de unos  $\sim 140$  ms, que permiten realizar medidas  $I - V$  en un intervalo de  $\sim 100$  ms. Una aplicación de desarrollo propio emite desde el ordenador una señal de tensión que es amplificada por una carga electrónica e inyectada a la célula solar. La tensión y corriente de la célula se miden de manera sincronizada mediante multímetros digitales dedicados, y la señal es registrada por un osciloscopio digital. El contacto de la célula también se realiza con cuatro puntas de medida cortocircuitadas. Por último, para evitar el ruido que puede introducir la lámpara de Xe, se toman varias curvas y el propio sistema realiza una media entre todas ellas.

#### 2.2.2.2. Respuesta espectral

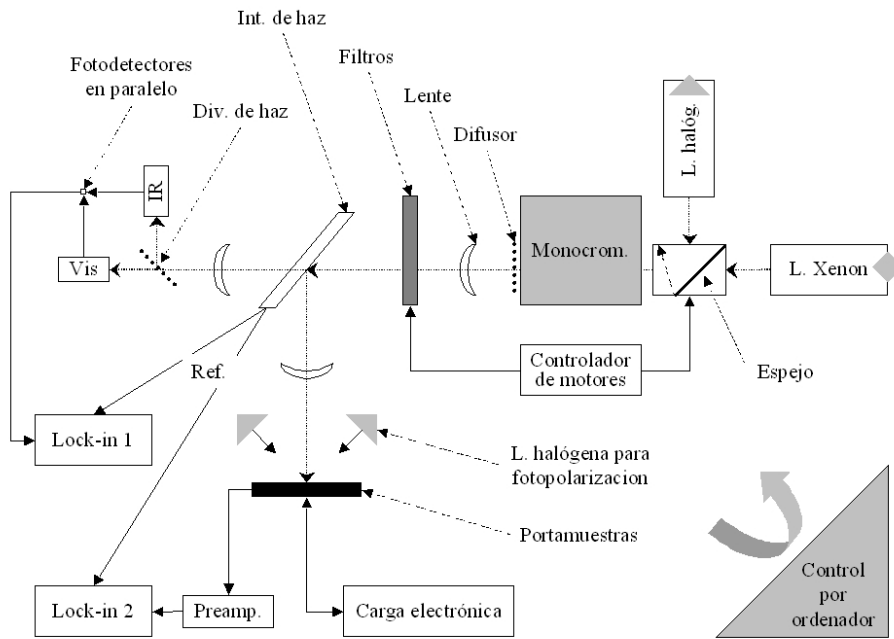
La curva de respuesta espectral,  $SR(\lambda)$ , constituye, igual que la curva  $I - V$ , una característica fundamental en el estudio de cualquier célula solar. A partir de esta característica de la célula puede conocerse su capacidad de colección de portadores de carga en función de la longitud de onda (o de la energía) de la radiación incidente. Además, considerando el coeficiente de absorción de los materiales (en particular del absorbente) como función de la longitud de onda de la luz incidente, podemos utilizar las medidas de  $SR$  para analizar la capacidad de colección/generación en función de la profundidad en el dispositivo.

La respuesta espectral de una célula solar se define como la relación entre la densidad de corriente generada por el dispositivo en condiciones de cortocircuito,  $J_{SC}$ , y la potencia de la radiación incidente para cada intervalo infinitesimal de la longitud de onda, determinada por la irradiancia espectral,  $e(\lambda)$ , es decir,

$$SR(\lambda) = \frac{\delta J_{SC}}{e(\lambda)\delta\lambda} \quad (2.13)$$

Para medir esta magnitud empleamos un sistema de Medidas OPto-Electrónicas, MOPEL, diseñado por los Dres. J. Cárabe y J.J. Gandía

(2007), que consta de dos fuentes lumínicas, una de Xe y otra halógena, que permiten cubrir todo el espectro de interés para nuestras células, un monocromador, diferentes filtros, fotodetectores y amplificadores lock-in, entre otros equipos, como puede verse en el esquema de la figura 2.10.



*Figura 2.10:* Esquema de MOPEL, el sistema de medidas optoelectrónicas con el que medimos la respuesta espectral de nuestros dispositivos. Fuente: (Gandía, 2007).

En este caso, también nos gustaría agradecer al Dr. J.L. Balenzategui su total disponibilidad para utilizar su equipo de respuesta espectral, cuyo esquema no es muy diferente al que presentamos aquí.

A partir de la respuesta espectral puede calcularse la eficiencia cuántica externa, EQE o  $\eta_E$ , definida como el cociente entre el número de pares  $e^- - h^+$  generados y el número de fotones incidentes,

$$\eta_E(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda)}{q \cdot N_F(\lambda)} = \frac{hc}{q\lambda} \cdot SR(\lambda) \quad (2.14)$$



donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $q$  es la carga elemental del electrón y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente. Esta magnitud permite conocer de manera más clara en qué regiones se producen las pérdidas de colección, puesto que los valores de la respuesta espectral para longitudes de onda cortas suelen ser muy bajos (la energía de los fotones incidentes es mucho mayor que la energía de gap del absorbente). En este sentido,  $\eta_E$  permite observar pérdidas de colección que son más difíciles (o imposible) de discernir a partir de la respuesta espectral. La  $\eta_E$  de un dispositivo ideal alcanzaría su valor máximo (la unidad) en todo el intervalo de respuesta.

Si se desea conocer la capacidad intrínseca del dispositivo para crear pares  $e^- - h^+$  deben eliminarse los efectos de la reflexión óptica en la superficie del mismo. Para ello se define la eficiencia cuántica interna, IQE o  $\eta_I$ , como el cociente entre el número de pares  $e^- - h^+$  generados por el dispositivo y el número de fotones absorbidos por el mismo. Esto equivale a sustraer de la  $\eta_E$  el efecto de los fotones reflejados por la superficie de la célula, de manera que

$$\eta_I = \frac{\eta_E}{1 - R_{HEM}(\lambda)} \quad (2.15)$$

donde  $R_{HEM}$  es la reflectancia hemisférica de la superficie de la célula (ver apartado 2.2.1.1).

Dada la importancia de la respuesta espectral, medimos sistemáticamente la  $SR$  de todos los dispositivos mencionados en este trabajo. En la sección 3.2 veremos que la eficiencia cuántica interna es un parámetro fundamental para defender la hipótesis que planteamos sobre los mecanismos internos de colección de portadores en células de SHJ.

### 2.2.2.3. Geometría de las rejillas frontales

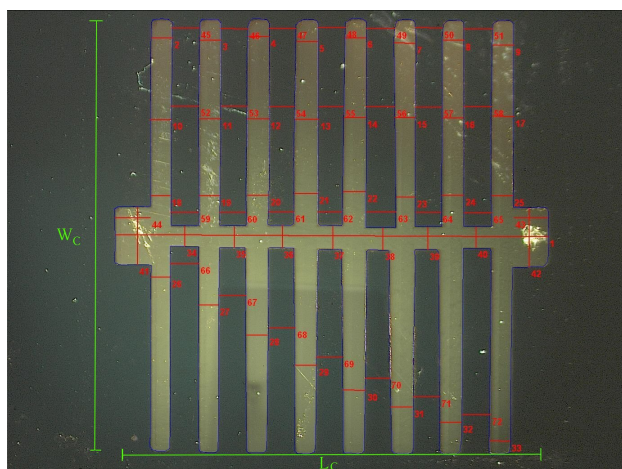
Para realizar medidas geométricas sobre nuestras células empleamos un equipo que consta de un microscopio estereoscópico o lupa binocular de la marca *Nikon*, modelo *SMZ800*, con una capacidad de aumento de 1x a 6.3x, una fuente de iluminación y una cámara CCD integrada de la marca *Kappa Image Base*, modelo *DVM*, como puede verse en la figura 2.11.

En ocasiones es interesante conocer los parámetros geométricos que definen la superficie expuesta a la luz de la célula (la cara frontal). En nuestro caso es de hecho imprescindible puesto que, como veremos en el capítulo 3, analizamos el efecto que produce el contacto metálico o rejilla frontal sobre la resistencia serie de nuestras células, y por ende en el rendimiento de los dispositivos, y en particular cómo afecta a las pérdidas resistivas. Es también fundamental conocer exactamente el factor de sombreado que representa la rejilla sobre la superficie total para cuantificar las pérdidas ópticas causadas por la mencionada rejilla.

Las fotografías tomadas mediante el conjunto lupa/cámara CCD son analizadas con un software específico, en el que pueden medirse tanto longitudes de segmentos como áreas de formas, previa calibración del sistema. Esta calibración debe realizarse escogiendo algún parámetro conocido. En nuestro caso elegimos las dimensiones laterales de la célula,  $W_C = L_C = 1.1$  cm, magnitudes conocidas (véase figura 2.12) y fácilmente mensurables con un calibre. De esta manera fuimos capaces de medir todos los parámetros que determinan la forma geométrica de la rejilla frontal: la anchura y longitud de los dedos y el bus, las dimensiones de las isletas de medida, y el área total cubierta por la rejilla.



*Figura 2.11:* Sistema fotográfico utilizado para medir las dimensiones de la rejilla metálica en nuestros dispositivos.



*Figura 2.12:* Se muestra la imagen de la cara anterior de una célula de hetero-unión con una rejilla de ocho dedos. La anchura de los dedos es, en promedio,  $W_F = 0.037 \pm 0.002$  cm. Pueden verse las medidas realizadas sobre dicha imagen, en rojo la anchura y longitud de los diferentes componentes de la rejilla y en azul el contorno definido por la misma. En verde se muestran las cotas de  $W_C$  y  $L_C$ , anchura y longitud de la célula respectivamente.

#### 2.2.2.4. Suns- $V_{OC}$

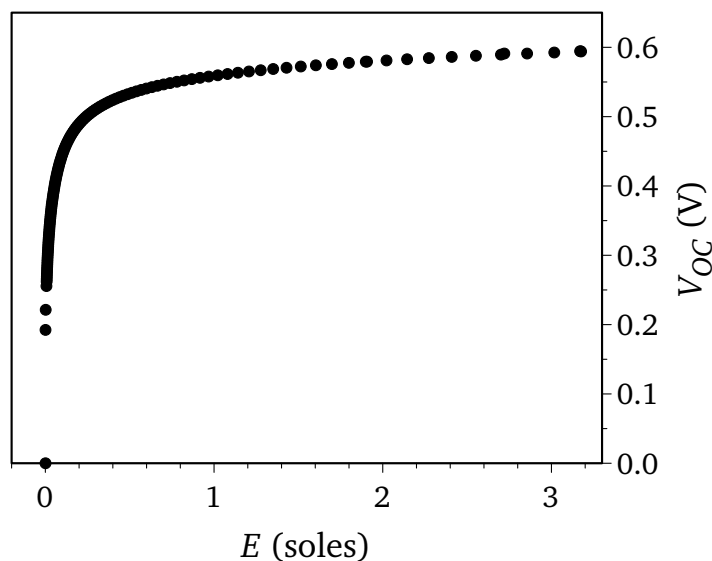
Esta técnica permite estimar la característica  $J - V$  libre de efectos resistivos para un dispositivo contactado a ambos lados de la unión p-n.

La técnica se basa en la medida de la tensión de circuito abierto en función de la intensidad lumínica. Asumiendo algunos principios pueden analizarse los datos y predecir la curva  $I - V$  que tendría el dispositivo si se pudiese medir sin el efecto de la resistencia serie, dado que las medidas se realizan en condiciones de circuito abierto.

El sistema utilizado forma parte del equipo *WTC201* de *Sinton Inc.* descrito en el epígrafe 2.2.1.6 (ver figura 2.9).

Los datos crudos obtenidos a partir de una medida de Suns- $V_{OC}$  son pares  $E - V_{OC}$ , como se muestra en la figura 2.13. Esta curva puede transformarse, por ejemplo, en la curva  $J_{SC} - V_{OC}$  (ver subsección 2.3.4), que constituye el límite superior que alcanzaría la curva  $J - V$  del dispositivo en ausencia de los efectos de la resistencia serie. Dado que la curva es calculada a partir del valor de  $J_{SC}$  medido en la curva  $J - V$  de la célula a 1 sol, los parámetros que pueden deducirse mediante esta técnica (como el valor límite de la eficiencia

o de la  $J_{MP}$ , por ejemplo) tendrán la misma incertidumbre que  $J_{SC}$ . Sin embargo, otros parámetros como  $V_{OC}$ ,  $V_{MP}$ , el pseudo- $FF$  o  $R_P$  son bastante insensibles a la incertidumbre en  $J_{SC}$ , y por lo tanto más adecuados si se desea conocer la calidad del dispositivo durante el proceso de fabricación.



*Figura 2.13:* La medida Suns- $V_{OC}$  proporciona la tensión de circuito abierto en función de la irradiancia ( $E$ ), que se puede regular colocando una serie de filtros entre la lámpara y la muestra.

Esta técnica funciona mejor con dispositivos contactados a ambos lados de la unión, aunque en determinadas situaciones también se emplea para verificar la calidad del dispositivo en cada paso de fabricación. En el caso particular de nuestras células de SHJ, primero se evapora una lámina metálica (contacto posterior), después el emisor y finalmente el OCT, antes de la evaporación del contacto frontal. Después de cada estadio es posible realizar una medida de Suns- $V_{OC}$ , colocando el dispositivo sobre la plataforma metálica de modo que el contacto posterior del primero se apoye sobre la segunda.

Como veremos en la sección 2.3, a partir de la comparación entre la curva  $J_{SC} - V_{OC}$  y la curva  $J - V$  se puede obtener un valor de la resistencia serie de una célula.

### 2.2.2.5. LBIC

El método de “corriente inducida mediante haz láser” (más conocido como LBIC por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización óptica no destructiva desarrollada por Bajaj et al. (1987) que sirve para realizar mapas de semiconductores y dispositivos (Bajaj y Tennant, 1990; Carstensen et al., 2003; Dimassi et al., 2008; Navas et al., 2011), con objeto de identificar defectos y zonas eléctricamente inactivas, asociadas con regiones en las que se produce la separación de cargas.

Como se mostrará más adelante, existe una amplia variedad de dispositivos que se pueden medir con este sistema, con la única limitación del tamaño. El sistema no sólo es útil para caracterizar células de SHJ sino también otros dispositivos, como por ejemplo células de silicio amorfo (p-i-n), o módulos, que también se estudian en nuestro grupo.

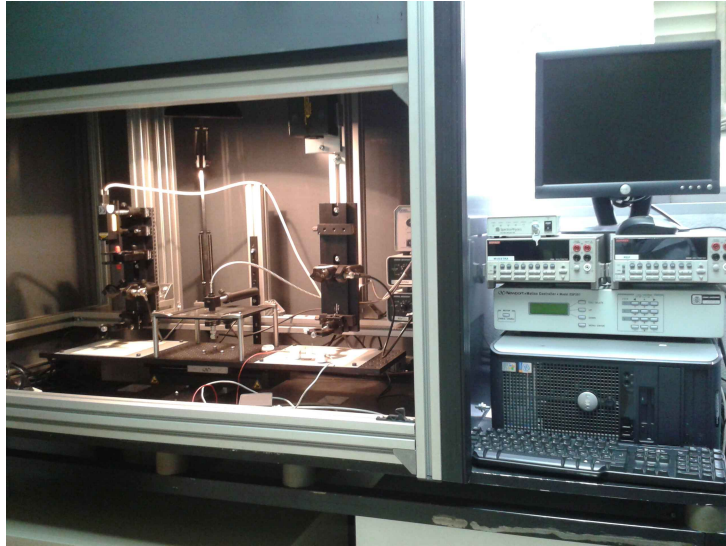
Para realizar las medidas se utiliza un haz láser focalizado que recorre la superficie de la muestra en estudio punto por punto. La absorción de los fotones incidentes en la red induce una corriente gracias a la separación de cargas libres que se produce en el semiconductor o dispositivo. La magnitud de la fotocorriente generada depende de las condiciones de medida (longitud de onda del haz incidente, campo eléctrico aplicado si se polariza la muestra, intensidad del haz, diámetro del punto iluminado, etc.) y las propiedades de la muestra (resistividad local, distribución de la eficiencia cuántica interna en el plano XY, cambios en la reflectividad debidos a rugosidad u otras razones, presencia de áreas eléctricamente inactivas debido a defectos o fronteras de grano, etc.).

Es posible realizar un análisis cualitativo de las propiedades de la muestra analizando la amplitud y el desplazamiento de fase de la señal LBIC con respecto a la señal del haz incidente. Existen estudios teóricos de diferentes autores sobre la información cualitativa de las propiedades de los semiconductores que se puede obtener mediante esta técnica (Flohr y Helbig, 1989; Donolato, 1985; Acciarri et al., 1996; Donolato, 1999; Domaradzki, 2003).

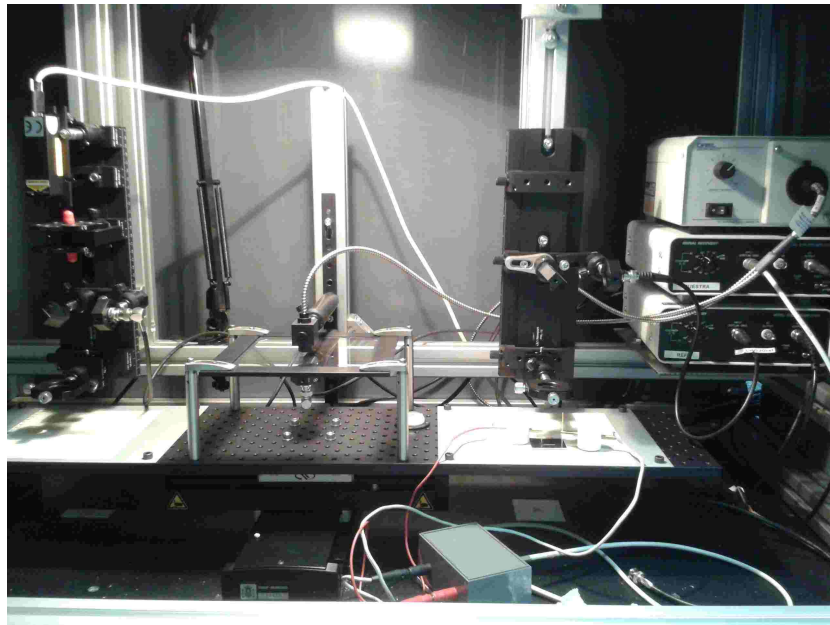
El sistema utilizado (figura 2.14a) fue diseñado y montado en nuestro laboratorio por los Dres. J. Cárabe y M. de la Cruz. Consta de dos estaciones de medida con sendas fuentes láser de estado sólido (figura 2.14b), que emiten en rojo ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) y azul ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ), respectivamente. Ambas estaciones cuentan con sendas lentes que permiten focalizar el haz. Según la caracterización realizada por David Muñoz del Centro Láser de la UPM, el diámetro de los haces azul y rojo es  $65 \pm 15 \text{ }\mu\text{m}$  y  $90 \pm 10 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente.

El funcionamiento del sistema es muy sencillo: en cada estación, la luz del láser es dividida en dos haces, uno dirigido hacia un fotodiodo que registra las variaciones de la señal original (en general bastante estable) y otro hacia la muestra. Ésta se encuentra sobre una mesa que se mueve en las direcciones X e Y automáticamente durante la medida, gracias a sendos motores controlados por ordenador, en una secuencia medida-paso: primero se miden las corrientes LBIC,  $I_M$ , y de referencia,  $I_{REF}$ ; y después la mesa avanza en la dirección correspondiente. Entre la finalización del desplazamiento de la mesa y la ejecución de la siguiente medida se puede programar un retardo ( $\Delta t$ ) a voluntad, dependiendo de la velocidad de respuesta del dispositivo bajo estudio (véase más adelante la figura 2.18 y el texto relacionado con ella). La resolución de los mapas obtenidos viene determinada por los desplazamientos laterales de la mesa,  $\Delta X$  y  $\Delta Y$ , que el usuario puede fijar a su conveniencia. También puede escoger el tipo de barrido (vertical, horizontal o circular) dependiendo de la muestra que se quiere medir y de los detalles que se necesite apreciar.

La corriente  $I_M$ , generada por el dispositivo cuando el haz láser incide sobre el mismo, es extraída mediante un par de puntas colocadas sobre la rejilla frontal. A continuación, la señal es amplificada y enviada a un multímetro, conectado a un ordenador. Lo mismo ocurre con la señal procedente del fotodiodo. Finalmente, la aplicación informática que controla los parámetros de proceso transforma las señales de los multímetros y las coordenadas de la mesa XY en perfiles y mapas de intensidad. Suele utilizarse como parámetro para estas representaciones la corriente normalizada, mediante el cociente  $\frac{I_M}{I_{REF}}$ , que elimina las posibles fluctuaciones de la señal de referencia.



(a) Sistema de medidas LBIC



(b) Detalle del sistema

*Figura 2.14:* Fotografía general y detalle del sistema LBIC. En (a) se observan las estaciones de medida con sus respectivos láseres, el ordenador, los multímetros y el equipo de control de la mesa XY. En (b) pueden verse las dos estaciones para medidas con láser azul (izquierda) y rojo (derecha), la mesa XY y los amplificadores (extremo derecho de la imagen) de las señales del fotodiodo de referencia y del canal de medida.

En la sección 3.2 veremos una aplicación concreta de esta técnica en la identificación del área de colección de células SHJ que no tienen un OCT frontal, y que nos permitirá confirmar la existencia de mecanismos de colección diferentes de los descritos convencionalmente. No obstante, a continuación presentamos el análisis de cómo afectan algunos parámetros de medida en las imágenes de LBIC, así como alguna aplicación adicional de esta técnica.

**Resolución espacial.** Como es obvio, la resolución de las medidas de LBIC depende básicamente del tamaño del haz láser que incide sobre las muestras y de la distancia entre los puntos medidos (“paso”). El primer parámetro viene determinado por la fuente láser y por la óptica del sistema (que en nuestro caso fue ajustada para obtener los diámetros de mancha más pequeños posibles antes mencionados); el segundo parámetro se puede variar en cada medida. El valor mínimo del paso,  $p = (\Delta X, \Delta Y)$ , que se puede fijar en este equipo es  $p = (0.01, 0.01)$  mm (en lo sucesivo designaremos el paso por un escalar como  $p = \Delta X$ , cuando  $\Delta X = \Delta Y$ ).

En la figura 2.15 pueden observarse los mapas LBIC de una célula de heterounión simple con sustrato de silicio monocristalino pulido, realizados con cinco valores distintos de  $p$ , con  $\Delta X = \Delta Y$ . El valor del paso debe ser determinado alcanzando un compromiso entre las dimensiones laterales de las estructuras que se quieren medir y la minimización del tiempo de medida.

La diferencia entre la información que proporcionan las dos resoluciones más elevadas,  $p = 0.10$  y  $0.07$  mm, radica más bien en la definición de los defectos de fabricación. Sin embargo, la medida realizada con  $p = 0.07$  mm dura más del doble de tiempo que la medida con  $p = 0.10$  mm. Dado que el sustrato es monocristalino y pulido, no se observan diferencias en cuanto a defectos o cambios en la reflexión, aun con la resolución más alta.

La resolución se elige en función de los detalles que se quieran observar. Por ejemplo, si se desea analizar muestras con regiones que responden de forma diferente a la radiación, como por ejemplo en dispositivos fabricados sobre sustrato multicristalino (ver figuras 2.16 y 2.17), es importante optar por valores del paso menores que la anchura de las separaciones entre dichas regiones. Si las medidas son realizadas con un paso mayor que los detalles que



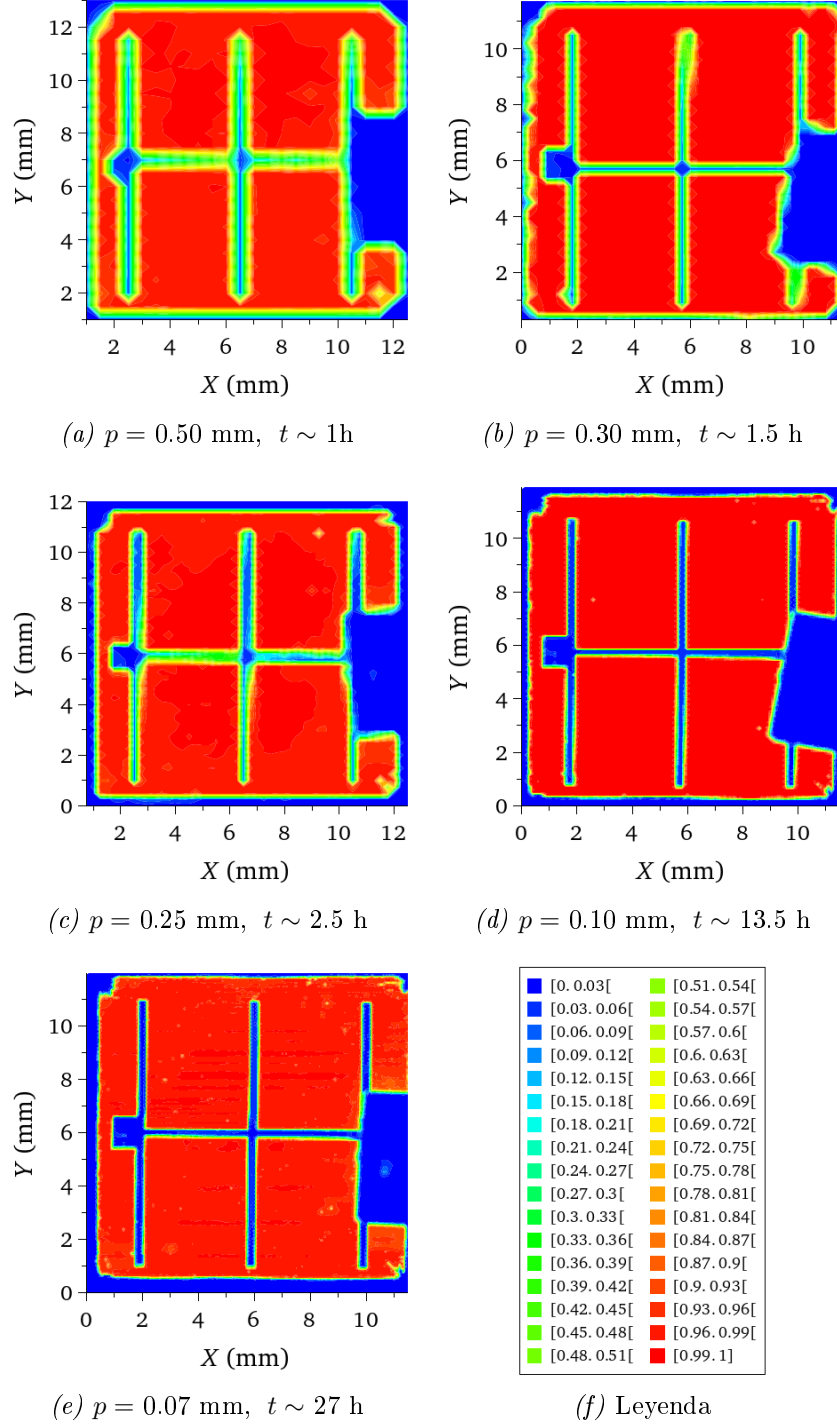


Figura 2.15: Medidas LBIC realizadas con láser rojo sobre una célula de heterounión con emisor, OCT y rejilla metálica frontal, fabricada sobre silicio monocristalino y pulido. En la serie de medidas variamos el paso para apreciar el efecto sobre la resolución y el tiempo de medida. El retardo en todas ellas fue fijado en  $\Delta t = 2000$  ms.

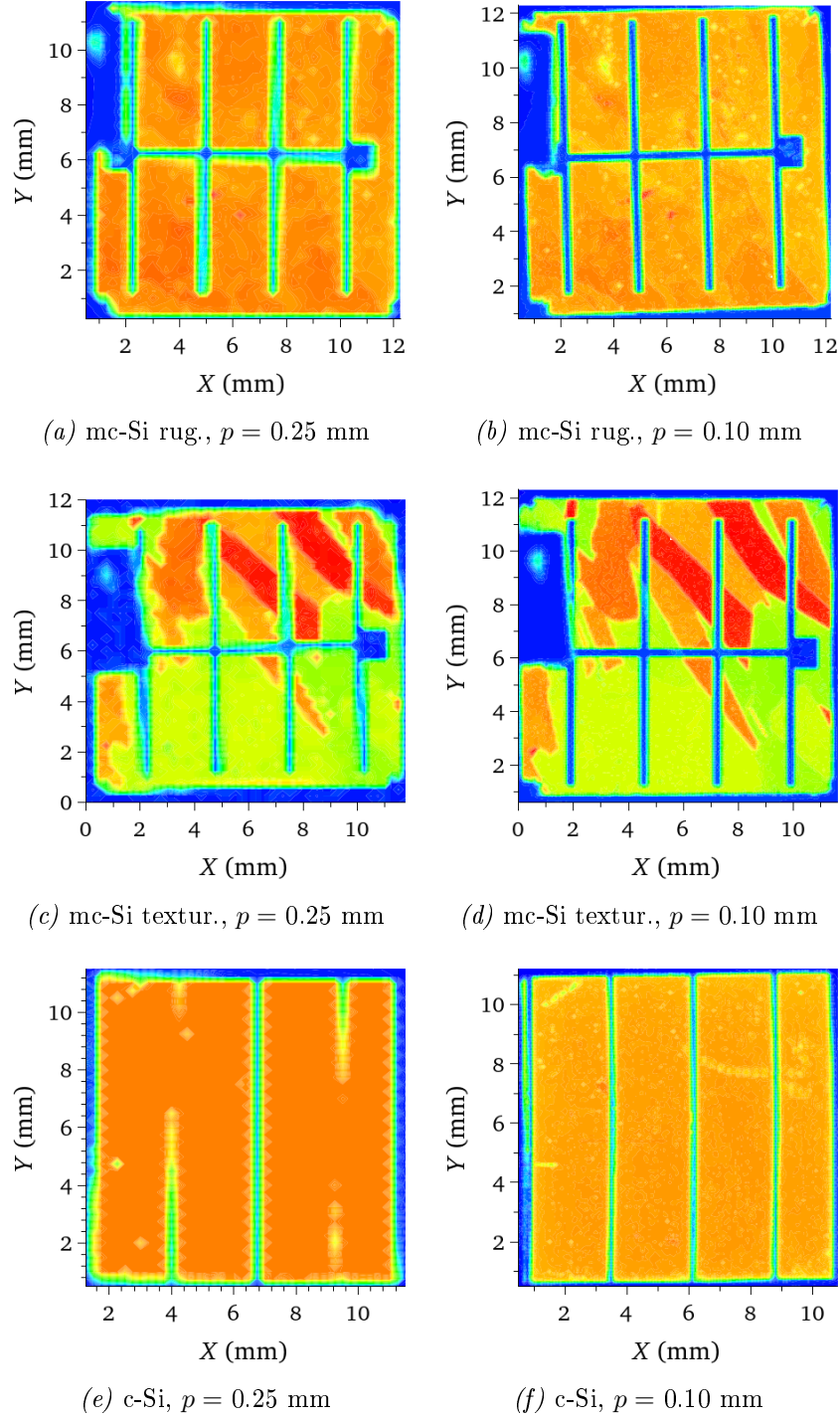
se quiere observar, éstos pueden resultar difusos o difíciles de apreciar, como ocurre en las figuras 2.16a, 2.16c (realizadas con un paso  $p = 0.25$  mm). Nótese la diferencia que existe entre éstas y las figuras 2.16b y 2.16d, realizadas con  $p = 0.10$  mm. Y ocurre algo parecido en las imágenes homólogas de la figura 2.17, realizadas con el láser rojo. Para que el lector se haga una idea sobre la dimensión de los dispositivos que aparecen en las imágenes anteriores (correspondientes a células con sustratos multicristalinos) ambas células son cuadradas con un área de  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup>. La anchura y longitud de los granos cristalinos del sustrato se encuentran entre 0.2 y 1 cm.

Cuando se miden dispositivos de este tipo, que contienen regiones cristalinas con diferente orientación, el cambio que se produce en la señal LBIC al pasar de un grano a otro está mejor definido cuanto menor es el valor del paso, como era de esperar.

Puede verse también en las figuras 2.16 y 2.17 la notable diferencia en la definición de los granos para los dispositivos con sustrato multicristalino texturado y rugoso. En principio, las diferencias entre los granos respecto del tiempo de vida o de las propiedades eléctricas no deberían ser muy acusadas, por lo que sería difícil explicar las discrepancias entre las medidas LBIC de ambos dispositivos en estos términos. Es más probable que la razón de esta discrepancia sea un cambio en la reflexión entre diferentes regiones o granos en función de su orientación cristalina. Es decir, el texturado de cada grano depende de la orientación cristalina de su cara visible, y por esto las reflexiones que se producen en cada grano son distintas. En el caso del sustrato rugoso, el relieve de la superficie es menos abrupto en todos los granos, la absorción de la luz incidente es más homogénea, y por ello la respuesta del dispositivo también lo es. Las dimensiones de las fronteras de grano<sup>5</sup> son menores que el diámetro del haz de nuestro sistema, por lo que no fue posible detectarlas.

---

<sup>5</sup>Según diferentes autores (Chen y Qiao, 2007; Micard et al., 2008), las dimensiones de las fronteras de grano son del orden de 25-50  $\mu\text{m}$  (e incluso menores según recientes medidas de nuestras obleas mediante SEM) de modo que los láseres que suelen utilizarse para apreciar dichas fronteras tienen haces cuyo diámetro suele ser del orden de unas pocas micras. Micard et al. (2008) o Navas et al. (2012) utilizan haces con un diámetro de  $\sim 7$   $\mu\text{m}$ .



*Figura 2.16:* Medidas con el *láser azul* a dos resoluciones distintas de: (a), (b) una célula de SHJ sobre sustrato multicristalino rugoso; (c), (d) una célula de SHJ sobre sustrato multicristalino texturado; y (e), (f) una célula convencional de c-Si con emisor difundido. El retardo entre los puntos medidos, en todos los casos, es  $\Delta t = 2000$  ms. La escala utilizada en todas las imágenes es la misma que aparece en la leyenda de la figura 2.15.

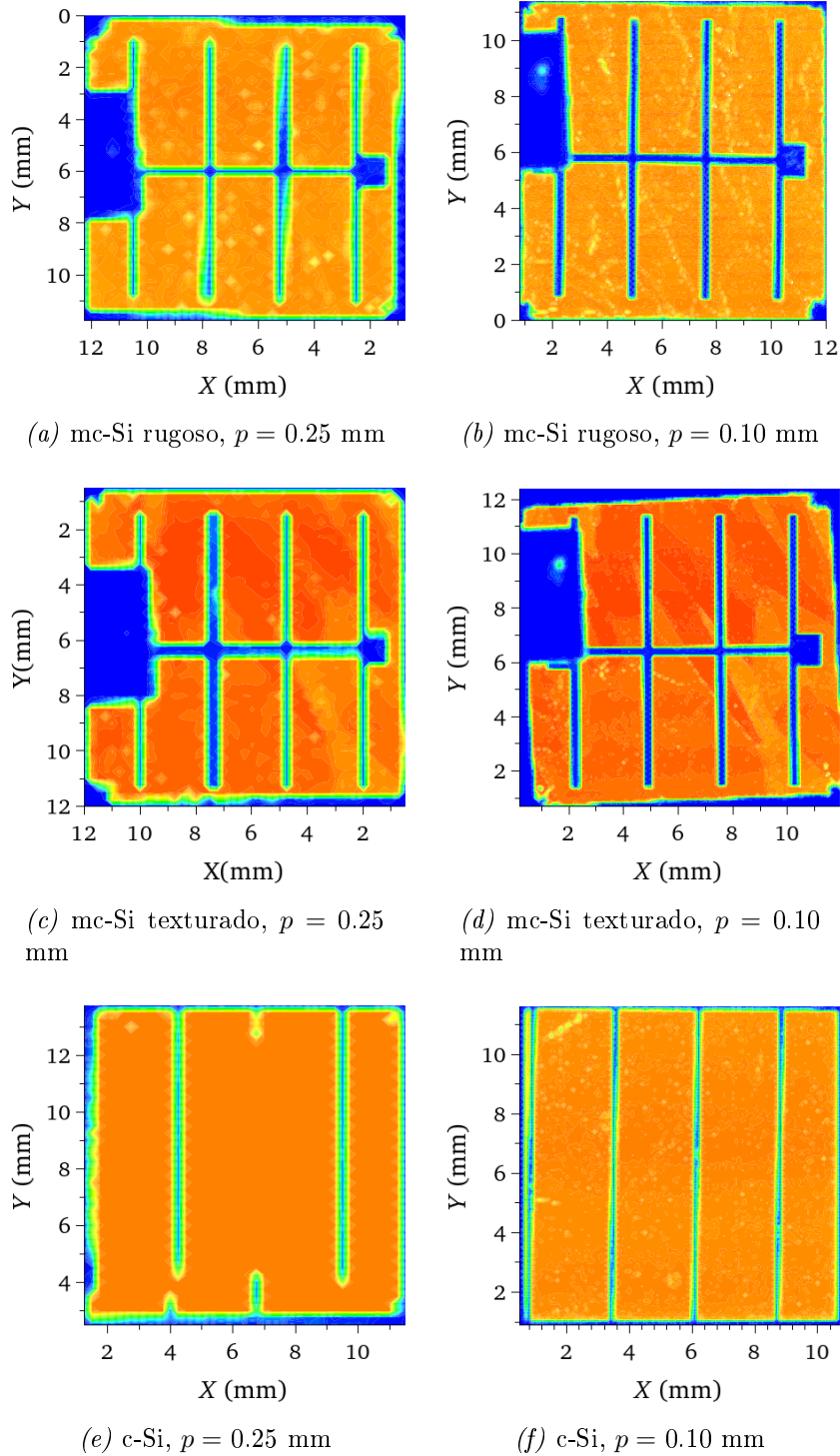


Figura 2.17: Medidas con el *láser rojo* de las mismas células descritas en el pie de la figura 2.16. De nuevo, el retardo es  $\Delta t = 2000$  ms y la escala utilizada es también la que aparece en la leyenda de la figura 2.15.

Se puede observar el efecto de la resolución también en una célula convencional (de emisor difundido) preparada sobre un oblea de silicio monocristalino (esta célula fue proporcionada por el Dr. J.L. Balenzategui de la Unidad de Energía Fotovoltaica del CIEMAT). Se trata de una célula cuyos contactos son muy finos y que se encuentra bastante deteriorada. A partir de las imágenes 2.16e y 2.17e, tomadas con un paso de 0.25 mm, podríamos deducir que los contactos casi han desaparecido por completo, mientras que la superficie se conserva razonablemente bien. Sin embargo, las imágenes 2.16f y 2.17f ( $p = 0.10$  mm) indican que ni los contactos están tan deteriorados ni la superficie se conserva tan bien como parecía.

En la sección 3.2 se presenta un estudio sobre los mecanismos de colección transversal en células de SHJ. En dicho estudio fue crucial disponer de una herramienta como el LBIC, que permitiese examinar con precisión la diferencia de actividad en las distintas zonas de las antedichas células, por lo que hubo que elegir una resolución elevada para las medidas.

**Variación de la longitud de onda del láser.** Si comparamos las figuras 2.16 y 2.17 podemos comprobar la diferente información que se obtiene utilizando láseres de distinta longitud de onda. Estas diferencias pueden ser consecuencia, en general, de la reflectancia distinta que presentan las muestras para diferentes longitudes de onda, y/o de la dependencia de la profundidad de penetración del haz con la longitud de onda. En este último caso las imágenes que se obtienen por LBIC con los láseres azul y rojo difieren porque portan información de sendas regiones ubicadas a distinta profundidad en el dispositivo (al igual que ocurre en las medidas de respuesta espectral).

Así, por ejemplo, en el caso de la célula crecida sobre sustrato multicristalino texturado vemos que la marcada diferencia en la reflectancia de los cristales a longitudes de onda corta (figuras 2.16c y 2.16d) permiten distinguir los diferentes dominios cristalinos con mucha mayor claridad que en las medidas realizadas con el láser rojo (figuras 2.17c y 2.17d); nótese que las escalas en ambas figuras (2.16 y 2.17) son iguales.

Para la célula con sustrato multicristalino rugoso ocurre algo parecido, aunque el efecto es menos acusado debido a que las diferencias de reflectancia

entre granos es menor. De hecho, con el láser rojo apenas se intuyen las fronteras de los granos que más o menos se ven con el láser azul (cf. figura 2.17b y 2.16b).

Se aprecian detalles distintos en las medidas de LBIC correspondientes a la célula de silicio monocristalino realizadas con láser azul (figuras 2.16e y 2.16f) y rojo (figuras 2.17e y 2.17f). Esto se podría explicar tomando en consideración la dependencia del coeficiente de absorción del material,  $\alpha(\lambda)$ , y por tanto de la longitud de penetración,  $\alpha^{-1}(\lambda)$ , con la longitud de onda de la radiación incidente. En la tabla 2.2 aparecen los valores de  $\alpha(\lambda)$  y  $\alpha^{-1}(\lambda)$  para los valores de  $\lambda$  correspondientes a los dos láseres utilizados. Es decir, la elección de la longitud de onda del láser,  $\lambda_L$ , determina la región (el plano) del dispositivo que se puede analizar. Por tanto, los detalles de la célula que se aprecian con el láser azul podrían estar asociados probablemente con defectos superficiales cuya influencia es menos acusada con la luz roja, que penetra más profundamente en el absorbente.

$\lambda$ (nm)	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha^{-1}$ (μm)
440	$3.11 \times 10^4$	0.3
630	$3.27 \times 10^3$	3.1

*Tabla 2.2:* Valores del coeficiente de absorción,  $\alpha$ , y de la longitud de penetración,  $\alpha^{-1}$ , del silicio cristalino para las longitudes de onda,  $\lambda$ , correspondientes a los láseres rojo y azul utilizados para realizar las medidas de LBIC. Fuente: (Green y Keevers, 1995).

**Retardo.** El retardo en estas medidas se define como el tiempo que espera el sistema desde que la mesa alcanza un punto  $(x, y)$  hasta que toma la medida en dicho punto. Durante ese lapso de tiempo debe producirse la excitación mediante los fotones del láser, la respuesta del dispositivo (la separación y colección de portadores) y la respuesta de los equipos de medida. Salvo el último parámetro, que es invariable, los demás dependen de las características del dispositivo que se está midiendo, y deberá elegirse el valor óptimo del retardo para cada caso.

En la figura 2.18a se puede ver el efecto de la variación del retardo en una serie de medidas de una célula simple de SHJ. El valle coincide con la

presencia de un dedo de la rejilla metálica frontal. Se diría que las respuestas más fiables son las que corresponden a los valores más altos del retardo, dado que coinciden en el punto de menor intensidad. La señal recogida es más estable, puesto que se mide cuando el dispositivo y los sistemas alcanzan un estado de equilibrio, cosa que no ocurre cuando se elige un retardo demasiado bajo. En este último caso los cambios de señal se suavizan, y queda enmascarado el efecto sombra del contacto metálico. El escalón que se aprecia en el fondo del valle seguramente puede relacionarse con la disminución en el grosor del contacto metálico que se produce en la dirección en que rota el portamuestras cuando el metal es evaporado, hecho que pudimos comprobar en diversas medidas tomadas con un perfilómetro sobre algunas células (véase un ejemplo en la figura 2.18b). Esto se debe a que la máscara utilizada durante la evaporación de la rejilla de estas células era bastante gruesa (del orden de 0.3 cm) y generaba demasiada sombra sobre la célula, lo que afecta a la homogeneidad y definición de los contactos.

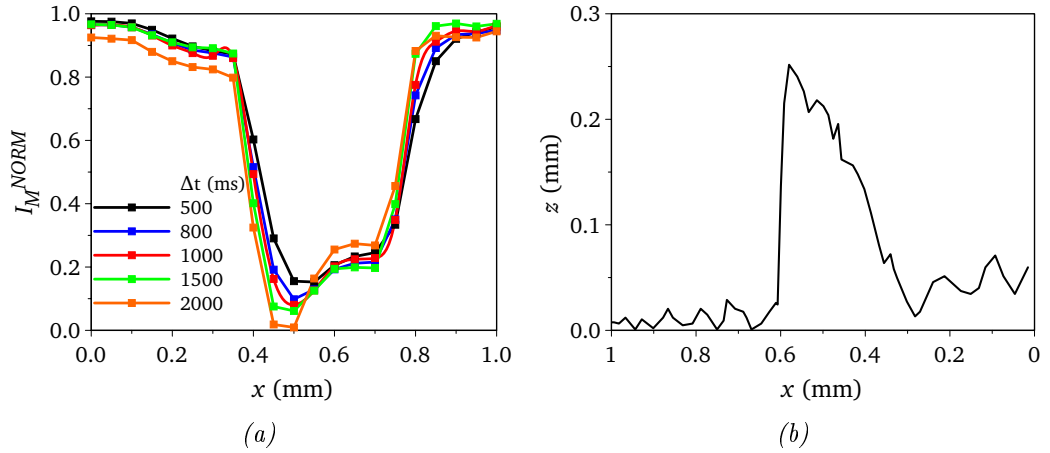


Figura 2.18: (a) Serie de medidas LBIC realizadas con el láser rojo y  $p = 0.05$  mm en el entorno de un dedo metálico (zona en la que decae la señal) de una célula de SHJ para estudiar la influencia del *retardo*. Nótese la forma de escalón de las curvas hacia la mitad del dedo metálico. (b) Medida con perfilómetro del mismo dedo metálico. Nótese la coincidencia de los escalones en ambas medidas. Se ha invertido el eje de abscisas en (b) porque los barridos de LBIC y perfilómetro fueron realizados en sentidos opuestos.

**Aplicación: Detección de defectos.** Ya hemos avanzado que una de las utilidades de este sistema es la detección de defectos en dispositivos, que pueden deberse a heterogeneidades en el proceso de depósito de alguna o varias láminas, o bien a zonas afectadas por el deterioro de los contactos metálicos y de las obleas, como puede observarse en las medidas de la figura 2.19.

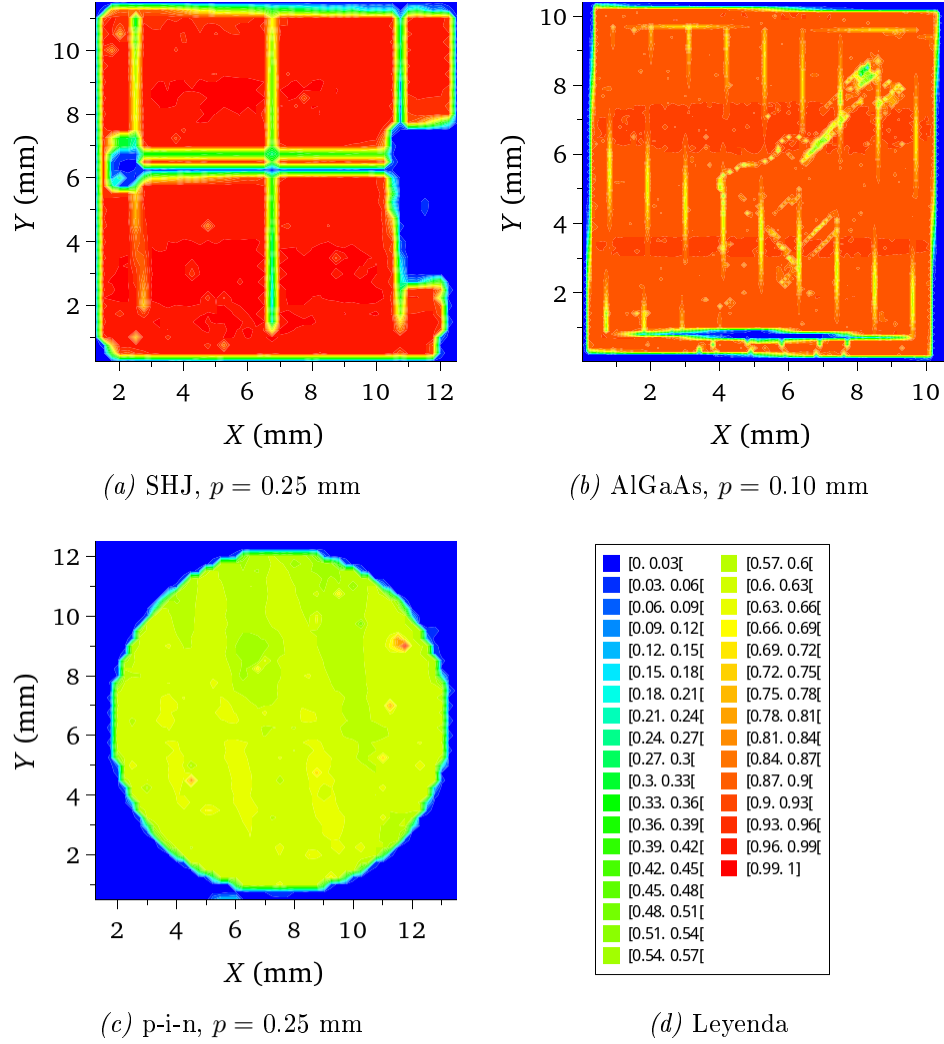
En la figura 2.19a aparece el mapa LBIC de una célula de SHJ con emisor posterior microcristalino en la que puede apreciarse la presencia de dos mallas desplazadas ligeramente, debido a un movimiento indeseado de la máscara durante el proceso de evaporación de la rejilla frontal. Solo una de las rejillas era indistinguible a simple vista, de modo que la técnica LBIC fue de gran utilidad a la hora de analizar esta célula, cuyo área activa quedó mermada. Para detectar este tipo de defectos no es necesario fijar una resolución elevada, ya que es posible obtener información suficiente de una medida con una resolución menor (más rápida).

En la figura 2.19b aparece el mapa de una célula con estructura AlGaAs-GaAs, proporcionada también por el Dr. J.L. Balenzategui, particularmente elegida para este ejemplo por el deterioro excesivo que mostraba (era una célula que había sido utilizada para realizar pruebas en el laboratorio). En el mapa LBIC pueden apreciarse los múltiples arañazos tanto en la superficie activa como en los dedos metálicos. En esta ocasión sí fue necesario aumentar la resolución para poder discernir tanto los contactos como los defectos, puesto que, aunque a simple vista se observaba cierto grado de deterioro, las dimensiones de los dedos metálicos y de los rasguños eran muy pequeñas.

La célula que aparece en la figura 2.19c, proporcionada por el Dr. J.D. Santos, es una célula p-i-n en configuración de superestrato. Las franjas que se observan en el mapa de LBIC podrían ser un indicio de diferencias de espesor en la capa absorbente, a-Si:H(i).

En definitiva, las imágenes de LBIC constituyen una herramienta muy útil para el diagnóstico de células, puesto que permiten advertir defectos, indetectables a simple vista, que pueden influir sobre los parámetros de funcionamiento del dispositivo. Además, dado que es una técnica no invasiva, se pueden realizar todas las medidas que se quiera sin deteriorar el dispositivo.





*Figura 2.19:* (a) Medida de una célula de SHJ con emisor posterior microcristalino en la que pueden verse ligeramente desplazadas entre sí dos mallas metálicas, fruto de un depósito deficiente. (b) Medida de una célula de AlGaAs, particularmente deteriorada, en la que pueden apreciarse diferentes arañazos, tanto en la superficie activa como en los contactos, producidos por las puntas de medida. (c) Medida de una célula p-i-n en la que pueden observarse regiones con diferente capacidad de respuesta. (d) Leyenda correspondiente a los mapas de LBIC de esta figura. (Todas las medidas han sido realizadas con láser rojo y  $\Delta t = 2000$  ms).

En nuestro caso, el tamaño del haz de sendos láseres utilizados era suficiente para nuestro propósito, pero si se desease analizar detalles más pequeños u obtener medidas más precisas, se deberían utilizar haces cuyas dimensiones fuesen típicamente del orden de los detalles que se quisieran visualizar.

## 2.3. Análisis de datos: Métodos de medida y cálculo de la resistencia serie

El modelo más simple que describe una célula solar consta de una fuente, que genera corriente cuando la célula es iluminada, asociada en paralelo con un diodo rectificante que da cuenta de la inyección/difusión de portadores en la barrera de potencial (Green, 1982; Fahrenbruch y Bube, 1983; Markvart y Castañer, 2003; Burgers, 2005; Fonash, 2010). De acuerdo con el principio de superposición se asume que la fotogeneración es independiente de la tensión, y que la inyección/difusión de portadores es independiente de la fotogeneración.

La ecuación principal que describe la característica  $J - V$  de la célula según este modelo es la *ecuación de Shockley*:

$$J = J_S \left[ e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right] - J_L \quad (2.16)$$

donde  $J_S$  es la densidad de corriente de saturación del diodo,  $q$  es la carga del electrón,  $n$  el factor de idealidad del diodo,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $V$  la tensión entre los terminales de la célula,  $J$  la densidad de corriente que circula por ella y  $J_L$  la densidad de corriente fotogenerada cuando la célula es iluminada. Este último parámetro está estrechamente relacionado con el flujo incidente de fotones sobre la célula, y en el caso ideal,  $J_L = J_{SC}$ , es decir, sería igual a la densidad de corriente de cortocircuito.

Ahora bien, un modelo más realista debe tener en cuenta que la eficiencia de una célula solar se ve reducida en gran medida por pérdidas en las denominadas “resistencias parásitas”, que normalmente se describen como la resistencia serie,  $R_S$ , y la resistencia paralelo,  $R_P$ . En la mayoría de los casos,

el efecto más notable de estas resistencias parásitas sobre el comportamiento de la célula es la reducción del factor de forma,  $FF$ .

La *resistencia serie* aparece por tres causas fundamentalmente: (a) el paso de la corriente a través del absorbente y el emisor, (b) las resistencias de contacto entre el metal y ambos polos de la célula, y (c) la resistividad de los contactos metálicos anterior y posterior. El valor de  $V_{OC}$  es independiente de  $R_S$ , puesto que la corriente que atraviesa la resistencia serie es nula en el punto de circuito abierto. Sin embargo, la pendiente de  $J$  en  $V_{OC}$  ( $\frac{dJ}{dV}|_{V=V_{OC}}$ ) viene determinada por el valor de  $R_S$ , puesto que refleja las *pérdidas de tensión* provocadas por la presencia de ésta última. También se puede apreciar la influencia de la  $R_S$  cuando se representa  $\log|J|$  vs.  $V$  por el crecimiento sublineal de aquélla frente a ésta en la región de polarización directa para los valores más elevados de  $V$  (v.g. figura 2.20). En casos extremos, donde  $R_S$  es muy elevada, puede producirse una disminución de la corriente de cortocircuito.

La *resistencia paralelo* tiene su origen en la existencia de caminos alternativos (paralelos) al paso de la corriente generada por la célula, ya sea en los propios bordes de la misma o en los posibles defectos presentes en cualquiera de sus componentes, por los que se desvía la corriente (fugas de corriente). El valor de  $J_{SC}$  es en principio independiente de  $R_P$ , pero la pendiente de  $V(J)$  en ese punto ( $\frac{dV}{dJ}|_{J=J_{SC}}$ ) está fuertemente influenciada por  $R_P$ . Cuando los valores de  $R_P$  son muy bajos, la corriente de cortocircuito puede disminuir considerablemente.

Introduciendo los parámetros anteriores en la ecuación de Shockley se obtiene la ecuación principal del *modelo de un diodo o de una exponencial*:

$$J = J_S \left[ e^{\frac{q(V-JR_S)}{nk_B T}} - 1 \right] + \frac{V - JR_S}{R_P} - J_L \quad (2.17)$$

La magnitud de ambas resistencias depende de la geometría y tamaño de la célula, por lo que se suelen normalizar al área para poder comparar los valores entre diferentes dispositivos. De hecho, estas resistencias normalizadas al área son los parámetros naturales de la ecuación (2.17), en la que se usan

densidades de corriente en lugar de corrientes:

$$R [\Omega \cdot \text{cm}^2] = \frac{V [\text{V}]}{J [\text{A}/\text{cm}^2]} \quad (2.18)$$

El estudio de la rejilla frontal abordado en el capítulo 3 se centra básicamente en la dependencia de la resistencia serie (y de la corriente fotogenerada) con el factor de sombreado de la rejilla, relacionado directamente con la región activa del dispositivo, es decir, con la fracción de área que realmente contribuye a la generación de corriente.

Dado que el tema central de esta tesis son los contactos de las células de SHJ, elegimos la resistencia serie como parámetro fundamental de análisis y caracterización de los mismos. Por esta razón consideramos esencial encontrar un método robusto, fiable y reproducible para el cálculo de la resistencia serie, capaz de proporcionar valores comparables entre diferentes células, dado que no es fácil encontrar modelos de ajuste que sean aplicables específicamente a las células de SHJ. En la literatura aparecen múltiples métodos para el cálculo de la resistencia serie de una célula solar, bien partiendo de uno o varios parámetros mensurables tomados de la curva  $J - V$ , o bien ajustando dicha curva a un modelo que describa el comportamiento de la célula.

En este apartado consideramos un subconjunto de todos esos métodos, pertenecientes a ambos grupos. Utilizaremos la misma célula representativa en todos los casos, como ejemplo para comparar los distintos métodos de cálculo de  $R_S$ , aunque aplicamos todos los métodos sobre un conjunto de noventa células, obteniendo resultados similares. Se trata de una célula de SHJ con un emisor de a-Si:H(n) de  $\sim 15$  nm de espesor, depositado sobre un sustrato de silicio monocristalino FZ pulido; un OCT compuesto por lámina de AZO de  $\sim 80$  nm de espesor; una rejilla metálica frontal de  $N = 6$  dedos que consiste en una bicapa de Ti-Ag de  $\sim 20+180$  nm; y una lámina de Al recocido de  $\sim 200$  nm de espesor que actúa como contacto posterior. La corriente de cortocircuito de esta célula es  $J_{SC} = 24.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$  y su tensión de circuito abierto  $V_{OC} = 568 \text{ mV}$ .

### 2.3.1. Métodos 1 y 2: Ajuste de la curva $J-V$ al modelo estándar

Se trata de ajustar la curva  $J - V$  de la célula a la ec. (2.17), que se corresponde al modelo estándar de Shockley corregido de las resistencias parásitas. Este modelo puede ser completado añadiendo otro diodo al circuito, de tal manera que uno de los diodos representa la recombinación en la región cuasi neutra del absorbente, QNR, y el otro la recombinación en la región espacial de carga, SCR (Fahrenbruch y Bube, 1983). La ecuación que describe el comportamiento de la célula según el *modelo estándar con dos diodos* es:

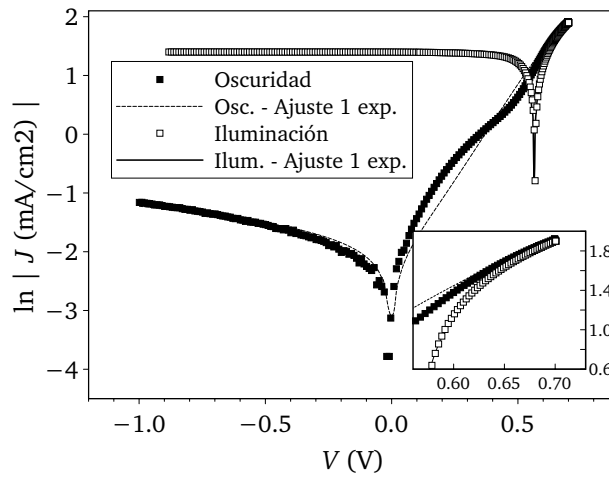
$$J = J_{S1} \left[ e^{\frac{q(V-JR_S)}{n_1 k_B T}} - 1 \right] + J_{S2} \left[ e^{\frac{q(V-JR_S)}{n_2 k_B T}} - 1 \right] + \frac{V - JR_S}{R_P} - J_L \quad (2.19)$$

donde  $J_{S1}$  y  $J_{S2}$  son las densidades de corriente de saturación de ambos diodos,  $n_1$  y  $n_2$  los factores de idealidad de los mismos, y las demás magnitudes retienen el significado de la ecuación (2.17). Los valores de los factores de idealidad en una célula “ideal” serían:  $n_1 = 1$ , correspondiente a la recombinación en la QNR; y  $n_2 = 2$ , correspondiente a la recombinación en la SCR (Fahrenbruch y Bube, 1983; Green, 1982; Luque y Hegedus, 2003; Sze y Kwok, 2007). Sin embargo, en la realidad tanto  $n_1$  como  $n_2$  pueden variar entre 1 y 2, e incluso  $n_2$  puede ser mayor que 2 en el caso de las células de heterounión (Fahrenbruch y Bube, 1983; Gandía, 2007; Fonash, 2010). La variación del factor de idealidad es consecuencia de la asimetría en el dopado (Fahrenbruch y Bube, 1983), así como de los estados intermedios producidos por los defectos, que actúan como “estados trampa” (van Sark et al., 2012).

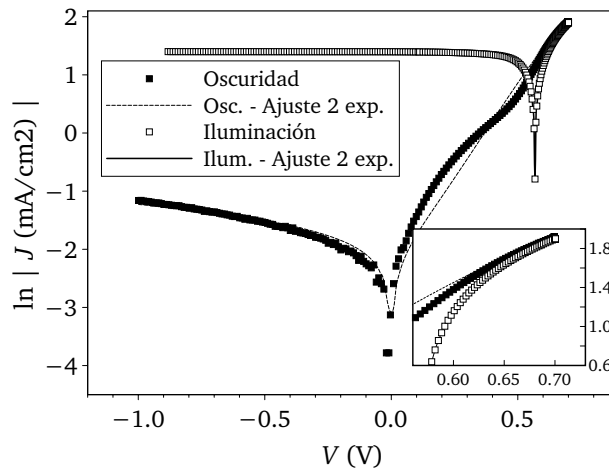
Mediante el ajuste de la curva  $J - V$  a las funciones (2.17) y (2.19) podemos obtener varios parámetros que caracterizan a la célula; en particular, la resistencia serie es el que nos interesa en este caso. Se pueden ver en la figura 2.20 los ajustes a dichas funciones para las curvas  $J - V$  en oscuridad e iluminación de nuestra célula ejemplo, y en la tabla 2.3 los parámetros obtenidos a partir de dichos ajustes mediante la aplicación informática GRA-

FO (mencionada en el apartado 2.2.1.1), que permite realizar ajustes de las curvas  $J - V$  a varios modelos.

Puede apreciarse en las curvas de la figura 2.20 (tanto en oscuridad como en iluminación) el efecto de la resistencia serie en la zona de tensiones más elevadas (0.6 - 0.7 V), cuando las pérdidas eléctricas provocadas por la misma se hacen más importantes.



(a) Modelo de un diodo (1 exp.)



(b) Modelo de dos diodos (2 exp.)

Figura 2.20: Ajuste de las curvas de oscuridad e iluminación al modelo estándar con uno y dos diodos, ecs. 2.17 y 2.19, respectivamente.

Aunque el modelo estándar, tanto de una como de dos exponenciales, ajusta muy bien las curvas de iluminación (cf. figura 2.20 y tabla 2.3), el ajuste de las curvas de oscuridad deja bastante que desear, sobre todo en el intervalo de 0.2 a 0.4 V. El codo que aparece en esa región es un comportamiento general que observamos en todas nuestras células, y que es irreproducible con las ecuaciones (2.17) y (2.19). Según pudimos comprobar a posteriori, esta anomalía en las curvas de oscuridad está relacionada con la presencia de un borde inactivo en las células, más allá de la zona útil definida por los contactos, que añade al circuito equivalente un diodo parásito y una resistencia serie adicional. De hecho, en algunas células que se pudieron volver a medir, el comportamiento anómalo desaparecía cuando se eliminaba mediante clibado manual dicho borde. Asimismo, un modelo desarrollado dentro del grupo de investigación, basado en un análisis de McIntosh y Honsberg (2000), ajustó muy bien las curvas de oscuridad a la siguiente ecuación:

$$I = I_1 + \frac{V_1}{R'_p} + I_2 = I_{S1} \cdot (e^{\frac{V_1}{n_1 \cdot k_B \cdot T}} - 1) + \frac{V_1}{R'_p} + I_{S2} \cdot (e^{\frac{V_2}{n_2 \cdot k_B \cdot T}} - 1) \quad (2.20)$$

donde  $V_1 = V - I \cdot R'_S$  y  $V_2 = V - I \cdot R'_S - I_2 \cdot R_{SE}$  son, respectivamente, las tensiones que caen en el diodo principal y en el diodo parásito,  $R_{SE}$  es la resistencia serie adicional, y  $R'_S$  y  $R'_p$  son, respectivamente, las resistencias serie y paralelo sin normalizar al área.

En iluminación este efecto presumiblemente subsiste, pero queda enmascarado por la corriente de iluminación, que todavía es mucho mayor en ese intervalo de polarizaciones directas relativamente bajas; de ahí que las curvas de iluminación se ajusten mejor a los modelos estándar, aunque con valores de  $R_S$  diferentes entre sí, y diferentes a los obtenidos para las curvas de oscuridad. Dado que necesitábamos valores de la resistencia serie carentes de ambigüedad, desechamos el uso del ajuste a las ecuaciones estándar de una y dos exponenciales. Por otra parte, la ecuación (2.20) se formuló cuando este trabajo estaba ya muy avanzado, y no solo es que algunas células se habían estropeado, sino que el proceso de ajuste a dicha ecuación es particularmente tedioso.

	Un diodo		Dos diodos	
	Osc.	Ilum.	Osc.	Ilum.
$R_S$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.46	0.34	0.52	0.87
$R_P$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$1.77 \times 10^4$	$6.18 \times 10^3$	$1.79 \times 10^4$	$1.82 \times 10^4$
$J_L$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )		24.99		25.04
$J_{S1}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$3 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-11}$	$3 \times 10^{-9}$
$n_1$	2.5	2.7	1	1
$J_{S2}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )			$3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
$n_2$			2.5	2.7
$Error$ (%)	6.7	1.3	6.7	0.7

*Tabla 2.3:* Resultados de los ajustes mostrados en la figura 2.20 de las curvas  $J - V$  medidas en oscuridad e iluminación a los modelos de uno (figura 2.20a) y dos diodos (figura 2.20b).  $R_S$  y  $R_P$  representan la resistencia serie y paralelo, respectivamente.  $J_L$  es la densidad de corriente fotogenerada,  $J_{S1}$  y  $J_{S2}$  son las densidades de corriente de los dos diodos y  $n_1$  y  $n_2$  sus factores de idealidad. También se muestra el error en cada uno de los ajustes, calculado a partir del valor del área comprendida entre la curva experimental y ajustada, en cada caso.

### 2.3.2. Método 3: Ajuste de la curva $J - V$ al modelo estándar. Representación alternativa

El siguiente método se basa en una serie de representaciones alternativas de la curva  $J - V$  (Sites y Mauk, 1989; Luque y Hegedus, 2003; Hegedus y Shafarman, 2004) basadas en el modelo de una exponencial (ver eq. 2.17).

Los parámetros de la célula se extraen a partir de un conjunto de representaciones de las curvas  $J - V$  y de sus derivadas, medidas tanto en oscuridad como en iluminación (ver la figura 2.21), a saber:

- (a) Las curvas  $J - V$  experimentales. A partir de éstas se pueden determinar los parámetros fundamentales de la célula (corriente de cortocircuito, tensión de circuito abierto, factor de forma y eficiencia); y, por principio, contiene la información relativa a todos los efectos no ideales que se produzcan en el dispositivo. Algunos de estos efectos podrían ser la presencia de centros de recombinación producidos por enlaces colgantes o defectos, tanto en la superficie como en las intercaras; la presencia de estados intermedios en la unión p-n producidos por la presencia de defectos en la misma o desajustes entre las redes atómicas de emisor y absorben-



te; absorción en la capa ventana, que reduce la cantidad de fotones que alcanza el absorbente; y recombinación en la intercaras con los contactos metálicos, tanto frontal como posterior (Fonash, 2010; van Sark et al., 2012). Se pueden ver en la figura 2.21a las curvas correspondientes a la célula ejemplo de este apartado.

- (b) La representación de la derivada  $g(V) \equiv \frac{dJ}{dV}$  frente a  $V$  cerca del punto  $J_{SC}$  y en polarización inversa, donde la derivada del término correspondiente al diodo es despreciable. Si el término paralelo es óhmico, es decir, no existen fugas excesivas de corriente (Dongaonkar et al., 2010), y  $J_L$  es constante, entonces  $g(V)$  es una función constante en la región de polarización inversa cuyo valor es la conductancia paralelo,  $G = \frac{1}{R_p}$  (Hegedus y Shafarman, 2004).
- (c) La curva de la derivada  $\frac{dV}{dJ}$  frente a  $\frac{1}{J+J_{SC}}$ . Según la ec. (2.17),

$$r(J) \equiv \frac{dV}{dJ} = R_S + \frac{nk_B T}{q} \frac{1}{J + J_L} \quad (2.21)$$

en caso de que  $R_S \cdot G \ll 1$ . Si  $J_L$  es *independiente de la tensión*, entonces  $J_L = J_{SC}$  y por tanto podremos representar  $r(V)$  en función de  $\frac{1}{J+J_{SC}}$ . De modo que el corte con el eje de ordenadas proporciona directamente el valor de  $R_S$  en esta representación. También puede calcularse a partir de la pendiente el factor de idealidad,  $n$ . En caso de que  $G$  no sea despreciable, puede hacerse una corrección cambiando el eje de abscisas por  $\frac{1}{J+J_{SC}-GV}$ , como se muestra en la figura 2.21c.

- (d) La representación  $\log(J + J_{SC})$  frente a  $(V - JR_S)$ , utilizando el valor de  $R_S$  obtenido en el ajuste anterior. La intersección con el eje de ordenadas es  $J_O$  y la pendiente es  $\frac{q}{nk_B T}$ . De nuevo, se puede realizar una corrección representado  $\log(J + J_{SC} - GV)$  en el eje de ordenadas, como se muestra en la figura 2.21d.

Estas curvas no sólo son útiles para calcular los parámetros mencionados (véase en la tabla 2.4 los resultados obtenidos para la célula de nuestro

ejemplo) sino también para identificar comportamientos extraños en los dispositivos, como efectos parásitos, fugas de corriente, etc.

En la curva de la figura 2.21b, podemos advertir que  $g(V)$  es una función relativamente constante en la región de polarización inversa, con lo que podemos asegurar que, a priori, la corriente fotogenerada  $J_L$  es independiente de la tensión; la pendiente de la curva  $J - V$  es tan pequeña en dicha región que el ruido en la función derivada es muy elevado, particularmente en iluminación.

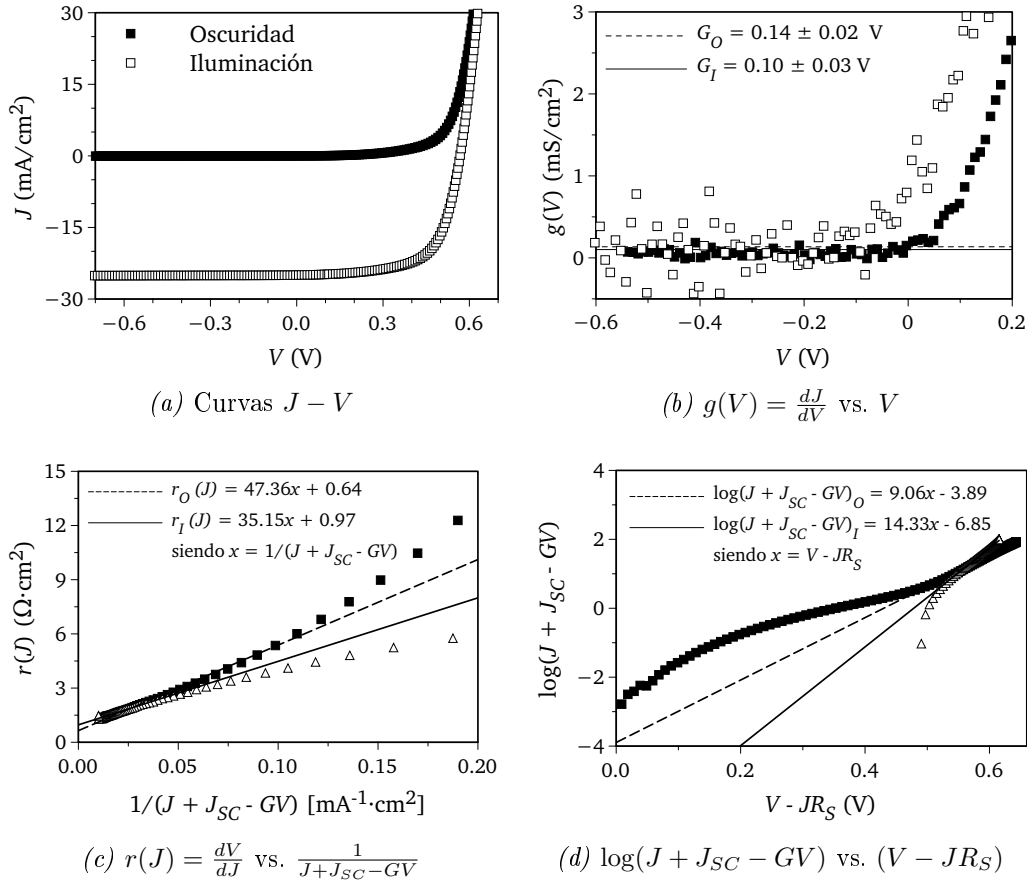


Figura 2.21: Ajustes de las diferentes representaciones alternativas de la curva  $J - V$  de nuestra célula ejemplo. Los subíndices  $O$  e  $I$  que aparecen en las leyendas corresponden a los ajustes realizados sobre la curva de oscuridad e iluminación, respectivamente.

En el ajuste de  $r(J)$ , figura 2.21c, podemos observar que existe una discrepancia entre la curva de oscuridad y la de iluminación que aumenta con  $\frac{1}{J+J_{SC}-GV}$ . De hecho, ninguna de las dos curvas es lineal, y los parámetros del ajuste varían (en particular el que nos interesa, que es la ordenada en el origen,  $R_S$ ) en función del intervalo que consideramos lineal.

Por último, las curvas de la figura 2.21d muestran de nuevo la discrepancia entre la curva de oscuridad e iluminación, tanto en la pendiente como en la ordenada en el origen, es decir, tanto en  $n$  como en  $R_S$ . Se puede ver de nuevo que existe una dificultad añadida si se quieren ajustar a la forma exponencial de la ec. (2.17), como ocurría en los métodos 1 y 2 (véase epígrafe 2.3.1).

Podemos afirmar entonces, teniendo en cuenta que lo expuesto en los párrafos precedentes se produce para todas nuestras células de SHJ, que el modelo estándar no es adecuado para describir su comportamiento, al menos de manera completa.

	$G$ (mS/cm <sup>2</sup> )	$n$	$J_O$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_S$ ( $\Omega$ )
Oscuridad	0.10	1.5	$1.3 \times 10^{-4}$	<b><math>0.64 \pm 0.03</math></b>
Iluminación	0.16	1.4	$1.4 \times 10^{-7}$	<b><math>0.96 \pm 0.03</math></b>

Tabla 2.4: Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de la figura 2.21.

### 2.3.3. Método 4: Comparación entre la curva de iluminación y la curva de oscuridad

Este método, propuesto por Aberle et al. (1993) y basado en el trabajo de Handy (1967), consiste en la comparación, en el punto de máxima potencia (MP), de las curvas  $J-V$  en oscuridad e iluminación (1 sol). Para ello se han de desplazar, en el eje de ordenadas, todos los puntos de la curva de oscuridad una cantidad igual a la densidad de corriente de cortocircuito,  $J_{SC}$ , como se muestra en la figura 2.22.

Luego del desplazamiento de la curva de oscuridad, la resistencia serie en iluminación se estima como:

$$R_{S,OI}^* = \frac{\Delta V}{|J_{MP}|} = \frac{V_{O,MP} - V_{MP}}{|J_{MP}|} \quad (2.22)$$

donde  $V_{O,MP}$  se define como el valor de la tensión para el que la curva de oscuridad desplazada cruza la recta  $J = J_{MP}$ , como puede verse en la figura 2.22. En esta fórmula se asume que la resistencia serie es despreciable para corrientes bajas (en la curva de oscuridad) y por tanto que el desplazamiento de la curva de iluminación respecto a la de oscuridad en el punto de MP se debe a una resistencia serie que se hace patente solo en iluminación. Sin embargo, en ese punto la corriente de la curva de oscuridad no es nula, y según Dicker (2003) con este método se obtiene una desviación aproximada de un 5 % para los valores de la resistencia serie. Por tanto, sugiere introducir un término adicional,  $V_{R_S,O}$ , que tiene en cuenta la caída de tensión debida a la resistencia serie en condiciones de oscuridad,  $R_{S,O}$ :

$$V_{R_S,O} = (|J_{SC}| - |J_{MP}|) \cdot R_{S,O} \quad (2.23)$$

siendo

$$R_{S,O} = \frac{V_{O,J_{SC}} - V_{OC}}{|J_{SC}|} \quad (2.24)$$

la resistencia serie en oscuridad (Rohatgi et al., 1980)<sup>6</sup>. Es decir, dado que la tensión de circuito abierto en condiciones de iluminación está libre de efectos resistivos, la diferencia entre  $V_{O,J_{SC}}$  (la tensión en la curva de oscuridad desplazada cuando  $J = J_{SC}$ ) y  $V_{OC}$  vendrá dada precisamente por  $R_{S,O}$ , la resistencia serie en oscuridad.

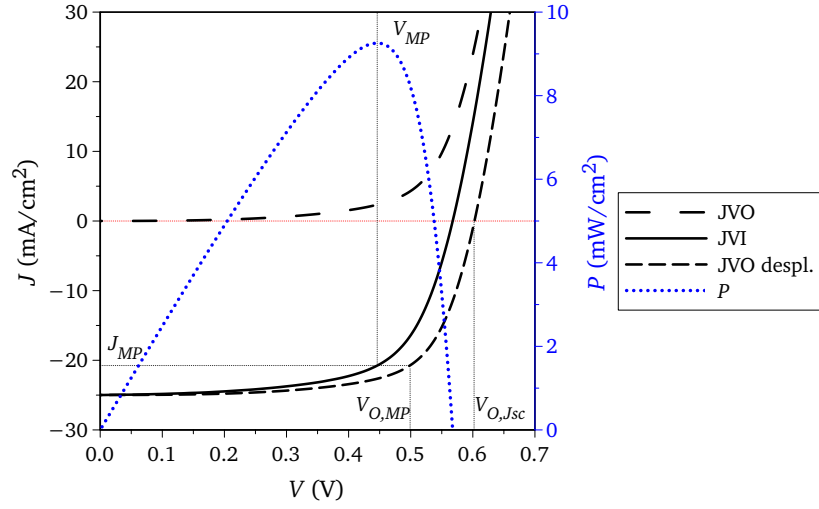
De manera que la resistencia serie en iluminación puede calcularse a partir de las curvas de oscuridad e iluminación como

$$R_{S,OI} = \frac{V_{O,MP} - V_{MP} - V_{R_S,O}}{|J_{MP}|} \quad (2.25)$$

Se puede encontrar en la tabla 2.5 la resistencia serie obtenida mediante este método para nuestra célula ejemplo, así como los parámetros utilizados para calcularla. Es interesante apreciar que este cálculo de la resistencia serie a partir de las curvas  $J - V$  no precisa de ninguna consideración so-

---

<sup>6</sup>Según Aberle et al. (1993), la diferencia entre la resistencia serie medida en oscuridad y la resistencia serie medida en condiciones de iluminación tiene su origen en los diferentes patrones que sigue el flujo de corriente en cada estado.



*Figura 2.22:* Curvas  $J - V$  medidas en oscuridad e iluminación correspondientes a una célula de SHJ para obtener la resistencia serie mediante la comparación entre ellas. Aparece también la curva en oscuridad desplazada en  $-J_{SC}$  en el eje de ordenadas, y la potencia generada (eje derecho). La descripción del método de cálculo para  $R_{S,OI}$  puede encontrarse en el texto y los valores obtenidos en la tabla 2.5.

bre el comportamiento interno de la célula y simplemente se consideran los puntos medidos que aparecen en las curvas. El error cometido en el cálculo será del orden de  $\frac{\Delta V}{\Delta J}$ , el cociente entre el intervalo de medida de  $\Delta V$  y las diferencias de  $J$  entre ambas curvas en el punto MP (para nuestras células de SHJ,  $\Delta V \sim 0.5$  mV y  $\Delta J \sim 10$  mA, en promedio). Además, se trata de un método válido para cualquier tipo de célula solar puesto que se basa en consideraciones muy generales acerca de su funcionamiento.

$V_{OC}$	$V_{MP}$	$V_{O,MP}$ (mV)	$V_{O,J_{SC}}$	$V_{R_{S,O}}$	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{MP}$	$R_{S,O}$	$R_{S,OI}^*$ ( $\Omega$ )	$R_{S,OI}$
568	446	499	602	6	24.99	20.76	1.36	2.55	<b>2.26±0.05</b>

*Tabla 2.5:* Parámetros obtenidos a partir de la comparación de las curvas  $J - V$  en oscuridad e iluminación para obtener el valor de la resistencia serie  $R_{S,OI}$ .

### 2.3.4. Método 5: Comparación entre la curva de iluminación y la curva Suns- $V_{OC}$ (o curva $J_{SC} - V_{OC}$ )

El cálculo de la resistencia serie mediante este método es similar al anterior. En este caso se trata de comparar la curva Suns- $V_{OC}$  (ver el apartado 2.2.2.4) con la curva  $J - V$  en condiciones de iluminación (1 sol).

A partir de la curva Suns- $V_{OC}$  se puede obtener la curva  $J_{SC} - V_{OC}$  si se conoce (o se estima) la corriente de cortocircuito del dispositivo. Asumiendo que se cumple el principio de superposición, para cada valor de  $V_{OC}$  se puede calcular la corriente que atraviesa la célula como  $J_{SC}(E) = J_{SC}^{1sol}(1 - E)$ , siendo  $E$  la irradiancia en ese punto y  $J_{SC}^{1sol}$  la corriente de cortocircuito para  $E = 1$  sol (Sinton, 1999). Es una condición indispensable para calcular los pares  $J_{SC} - V_{OC}$  a partir de los valores medidos Suns- $V_{OC}$  que se cumpla el principio de superposición (Sinton, 1999), algo que se satisface solo aproximadamente en nuestras células de SHJ. La curva  $J_{SC} - V_{OC}$  da cuenta de los límites impuestos al comportamiento de la célula por la recombinación en la superficie, en la interfaz y en el seno del material (Altermatt et al., 1998; Sinton y Cuevas, 2000), y es bien conocida desde las primeras investigaciones sobre células solares su utilidad para obtener información sobre las características internas del diodo, libre de los efectos de la resistencia serie (Wolf y Rauschenbach, 1963). Por tanto constituye una herramienta apropiada, en principio, para deducir dicha resistencia comparando esta curva con la curva  $J - V$  convencional en el punto de máxima potencia, como se muestra en la figura 2.23.

Según Wolf y Rauschenbach (1963), la resistencia serie puede calcularse a partir de las dos curvas mencionadas ( $J - V$  y  $J_{SC} - V_{OC}$ ) mediante la expresión:

$$R_{S,Suns} = \frac{\Delta V_{MP}}{|J_{MP}|} = \frac{V_{Suns,MP} - V_{MP}}{|J_{MP}|} \quad (2.26)$$

siendo  $V_{MP}$  y  $J_{MP}$  la tensión y la densidad de corriente en el punto de máxima potencia, respectivamente,  $V_{Suns,MP}$  la tensión en el punto  $J = J_{MP}$  de la curva  $J_{SC} - V_{OC}$  y, por tanto,  $\Delta V_{MP}$  el desplazamiento de la tensión en el punto  $J = J_{MP}$  de la curva  $J - V$  con respecto a la curva  $J_{SC} - V_{OC}$ .

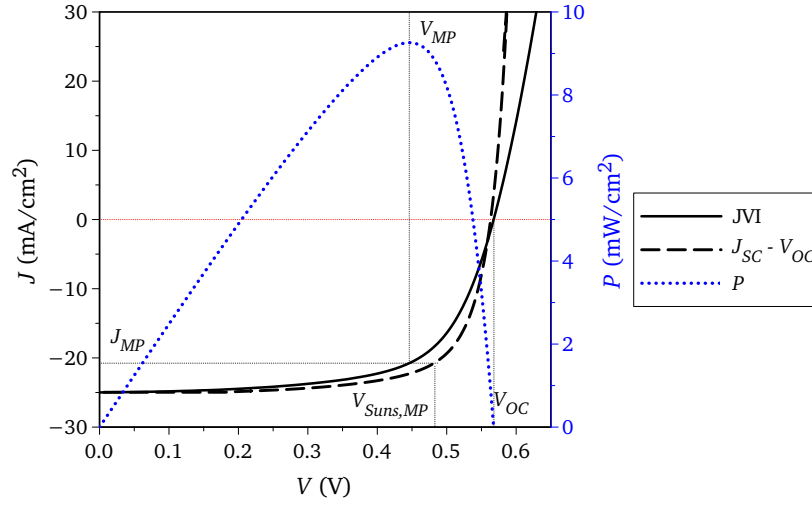


Figura 2.23: Comparación de las curvas  $J_{SC} - V_{OC}$  y  $J - V$  en condiciones de iluminación, JVI. Se muestra también la curva de la potencia,  $P$ .

En la tabla 2.6 puede verse el valor de  $R_{S,Suns}$  deducido de la figura 2.23 para la célula ejemplo, así como los parámetros utilizados en el cálculo. El error en el cálculo de  $R_S$  es el mismo que en el método anterior,  $\frac{\Delta V}{\Delta J}$ .

$V_{OC}$	$V_{MP}$	$V_{Suns,MP}$ (V)	$\Delta V_{MP}$	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{MP}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_{S,Suns}$ ( $\Omega$ )
0.568	0.446	0.483	0.037	24.99	20.76	<b>1.78±0.05</b>

Tabla 2.6: Parámetros utilizados para calcular  $R_{S,Suns}$  mediante el método de comparación entre las curvas JVI y  $J_{SC} - V_{OC}$ , que se muestran en la figura 2.23.

Debe notarse que pueden existir importantes diferencias entre los sistemas de medida utilizados para obtener ambas curvas ( $J_{SC} - V_{OC}$  y  $J - V$ ). En particular, los espectros de las lámparas del equipo Suns- $V_{OC}$  y del simulador solar son distintos. Más aún, existen diferencias notables en el método de contactado que se utiliza en cada sistema, puesto que en el primero se utilizan dos puntas para realizar el contacto con la parte frontal y una plataforma para contactar la parte posterior, mientras que en el segundo se utiliza una configuración de cuatro puntas. Por último, en el primer sistema no se puede regular la temperatura (aunque la velocidad del “flash” no permite que la

célula se caliente demasiado) mientras que en el segundo existe un baño termostático que mantiene el dispositivo a una temperatura constante de 25°C. De modo que, aunque teóricamente este cálculo debería proporcionar un valor inequívoco de  $R_S$ , el valor  $R_{S,Suns}$  puede presentar cierta incertidumbre debido a las mencionadas diferencias en los procesos de medida de ambas curvas (Pysch et al., 2007).

### 2.3.5. Método 6: Cálculo del área bajo la curva $I - V$

Un método propuesto por Araujo y Sánchez (1982) consiste en calcular  $R_S$  a partir del área bajo la curva  $J - V$ , utilizando el modelo de un solo diodo. Podemos considerar implícitamente expresada  $V(J)$  por la ecuación:

$$J(V) = J_0 \left( e^{\frac{q \cdot (V + J R_S)}{k_B T n}} - 1 \right) - J_L \quad (2.27)$$

e integrarla desde cero hasta la corriente de cortocircuito para obtener el área bajo la curva  $J - V$  como:

$$A = \int_0^{J_{SC}} V(J) dJ \quad (2.28)$$

Según estos autores la relación entre  $A$  y la resistencia serie se puede reducir, no sin algunas simplificaciones, a la siguiente expresión:

$$R_{S,Int} = 2 \left( \frac{V_{OC}}{J_{SC}} - \frac{A}{J_{SC}^2} - \frac{n k_B T}{q} \frac{1}{J_{SC}} \right) \quad (2.29)$$

Dado que este método se basa en el modelo de una exponencial, el cálculo de la resistencia serie puede también estar afectado por una resistencia paralelo baja o por una corriente de recombinación alta. Además, la resistencia serie es promediada a lo largo de toda la curva  $J - V$ , por lo que tiende a ser subestimada en el punto de MP (Mette et al., 2007; Pysch et al., 2007).

En la célula que hemos venido utilizando como ejemplo se obtiene un valor de  $A = 12440 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  y por tanto  $R_{S,Int} = 0.91 \pm 0.06 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ .



### 2.3.6. Discusión

En la tabla 2.7 se muestra un resumen de los parámetros obtenidos mediante cada método para nuestra célula de ejemplo. Para resumir, estos métodos pueden dividirse en dos grupos: (a) Aquellos que se basan en el modelo estándar de uno o dos diodos (métodos 1, 2, 3 y 6); y (b) los que consisten en comparar dos curvas medidas en diferentes condiciones (métodos 4 y 5).

Método	Oscuridad			Iluminación		
	$R_S$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n_1$	$n_2$	$R_S$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n_1$	$n_2$
1 (2.3.1)	$0.46 \pm 0.03$	2.5	-	$0.34 \pm 0.01$	2.7	-
2 (2.3.1)	$0.52 \pm 0.05$	1.0	2.5	$0.87 \pm 0.01$	1.0	2.7
3 (2.3.2)	$0.64 \pm 0.03$	1.5	-	$0.96 \pm 0.03$	1.4	-
4 (2.3.3)	-	-	-	$2.26 \pm 0.05$	-	-
5 (2.3.4)	-	-	-	$1.78 \pm 0.05$	-	-
6 (2.3.5)	-	-	-	$0.91 \pm 0.06$	-	-

*Tabla 2.7:* Resultados obtenidos para la célula tomada como ejemplo en este apartado con los seis métodos de cálculo presentados en el texto: 1), según el modelo estándar de una exponencial; 2) según el modelo estándar de dos exponenciales; 3) según la representación alternativa del modelo estándar de una exponencial; 4) a partir de la comparación entre la curva de iluminación y la curva de oscuridad; 5) a partir de la comparación entre la curva de iluminación y la curva  $J_{SC} - V_{OC}$ ; y 6) a partir de la integración de la curva  $J - V$ .

Dentro del grupo (a), los métodos 1, 2 (2.3.1) y 3 (2.3.2) son plenamente aplicables en aquellos casos en que el dispositivo fotovoltaico se comporta de forma ideal, es decir, cuando puede ser bien modelizado por un (o dos) diodo(s) con  $n \approx 1$  (o  $n_1 \approx 1$  y  $n_2 \approx 2$ ). Dado que nuestras células no se comportaban idealmente, sobre todo en oscuridad, decidimos desestimar los valores obtenidos por estos métodos. El método 6 (2.3.5), que proporciona un valor de la resistencia serie ( $R_{S,Int}$ ) a partir de la integración de la curva completa  $V(J)$ , es por eso mismo muy sensible a las corrientes de recombinación que puedan existir dentro del dispositivo. Además, también se basa en el modelo de una exponencial, por lo que en nuestro caso es un método que también podemos descartar.

Los métodos del grupo b (4 en 2.3.3 y 5 en 2.3.4) no precisan de ninguna consideración basada en modelos, por lo que tienen un carácter más general; aunque también tienen sus limitaciones. Ambos métodos consisten en comparar dos curvas medidas en condiciones diferentes, cerca del punto de máxima potencia, es decir, del punto de funcionamiento óptimo del dispositivo. En el método 5, aunque las dos curvas utilizadas se obtienen en condiciones de iluminación, pueden existir notables diferencias en el espectro solar de los simuladores usados en cada experimento ( $S_{\text{un}} - V_{OC}$  y curva  $J - V$ ); y además, como ya hemos explicado, el contactado del dispositivo en cada caso se realiza de forma muy distinta y se mide a temperaturas incontroladamente diferentes. El método 4, por su parte, aunque es cierto que calcula las diferencias entre las curvas en un punto ligeramente más alejado de la tensión de máxima potencia que el método 5, y que compara medidas en oscuridad e iluminación, tiene la ventaja de que el dispositivo se mide exactamente en las mismas condiciones desde todos los demás puntos de vista.

Debido a las consideraciones anteriores, y después de haber analizado los resultados de los diferentes métodos para el conjunto mencionado de noventa células, consideramos que en nuestro caso lo más indicado para obtener una  $R_S$  fiable era utilizar el método 4 (de comparación de las curvas de oscuridad e iluminación) por las siguientes razones:

- No requiere que los dispositivos se comporten de manera ideal porque no depende de la aplicabilidad de ningún modelo teórico, sino que únicamente utiliza los datos en crudo obtenidos de los experimentos.
- Las dos curvas utilizadas son medidas en el mismo equipo, así que se descartan diferencias en el proceso de medida que podrían deberse a montajes experimentales distintos.
- La elección de los puntos considerados para calcular la resistencia serie no dependen de criterios subjetivos, sino que se determinan en la curva unívocamente.

Los valores de  $R_S$  que aparecen en el estudio del apartado 3.4.3, en el que verificamos el modelo desarrollado en la sección 3.3, fueron calculados mediante este método.

## 2.4. Sumario

Hemos expuesto los métodos experimentales de fabricación y caracterización de materiales y dispositivos empleados durante este trabajo de tesis. Especial mención merecen el método de LBIC y el estudio de los métodos de cálculo de la resistencia serie, puesto que fueron esenciales para el desarrollo del trabajo realizado sobre el contacto frontal de las células de SHJ, descrito en el capítulo siguiente.

## Capítulo 3

# Estudio del Contacto Frontal

*El científico no estudia la naturaleza por  
la utilidad que le pueda reportar;  
la estudia por el gozo que le proporciona,  
y este gozo se debe  
a la belleza que hay en ella.*

Henri Poincaré

**RESUMEN:** En este capítulo se analizan los mecanismos internos de transporte en células de heterounión de silicio y se demuestra que el modelo tradicional no constituye una descripción completa de los mismos. Se propone la existencia de un mecanismo de colección transversal que facilita la interpretación de los resultados obtenidos y el mejoramiento de la parte frontal de este tipo de células. También se desarrolla un modelo que predice la influencia de la rejilla y el OCT frontal sobre la resistencia serie, y por tanto, sobre las magnitudes fotovoltaicas relevantes. Finalmente se presenta el proceso experimental de mejora del contacto frontal de nuestras células de SHJ.

### 3.1. Introducción

Como vimos en la sección 1.1, la estructura y funcionamiento de las células convencionales de silicio cristalino y las células de heterounión de silicio presentan diferencias fundamentales, lo cual obliga a buscar estrategias distintas para mejorar la eficiencia. Es particularmente necesario optimizar *el diseño del contacto frontal* para células de heterounión, minimizando la diferencia entre la **eficiencia en área total** ( $\eta$  o  $\eta_{A_{total}}$ , definida habitualmente como el cociente entre la potencia producida y la potencia incidente,  $\frac{P_{producida}}{P_{incidente}}$ ) y la **eficiencia normalizada al área activa** ( $\eta_{A_{activa}} = \frac{A_{activa}}{A_{total}} \eta_{A_{total}}$ , que excluye el efecto del sombreado de la rejilla frontal). Este es, de hecho, el objetivo que perseguimos a lo largo del trabajo que presentamos en este capítulo.

En primer lugar, era esencial obtener una comprensión fundamental de los mecanismos que gobiernan el transporte y la colección de portadores en las células de SHJ. Para ello desarrollamos un marco teórico capaz de explicar el funcionamiento de este tipo de dispositivos a partir de la comparación de la estructura más simple posible con otra ligeramente más compleja.

La primera estructura es básicamente una unión p–n formada por un emisor de silicio amorfo dopado de tipo n, a-Si:H(n), depositado sobre un absorbente de silicio cristalino dopado de tipo p, c-Si(p); una rejilla metálica como contacto anterior (frontal) y una lámina metálica como contacto posterior (trasero),

$$[\text{Contacto anterior/a-Si(n)/c-Si(p)/Contacto posterior}]$$

La segunda estructura es idéntica a la primera salvo por la inclusión de una capa antirreflectante (AR), en particular un óxido conductor transparente (OCT), depositada entre el emisor y el contacto frontal:

$$[\text{Contacto anterior/OCT/a-Si(n)/c-Si(p)/Contacto posterior}]$$

La presencia de la capa AR entre la rejilla frontal y el emisor aumenta el rendimiento de las células gracias a una reducción de la reflectancia del dispositivo. Además, si se trata de un OCT, también implica un aumento de

la conductividad del conjunto que permite una colección más eficiente de los portadores. Sin embargo, teniendo en cuenta solo esto no es posible explicar las propiedades eléctricas de aquéllas de nuestras células que no tienen OCT. Lo que nos llevó a considerar incompleto el modelo que convencionalmente describe los mecanismos de colección de los portadores fotogenerados en las células de heterounión, y por tanto a revisarlo y plantear una hipótesis alternativa que describiremos en la sección 3.2.

A continuación desarrollamos un modelo analítico semi-empírico para el contacto frontal, asumiendo dicha hipótesis, que establece cuáles son los parámetros más importantes para el diseño y optimización del contacto frontal. Este modelo, descrito en la sección 3.3, permite predecir cómo influyen las características de la rejilla frontal y del OCT sobre la resistencia serie y sobre otras magnitudes fotovoltaicas como el factor de forma y la eficiencia.

Una serie de experimentos iniciales, así como el modelo citado, nos permitieron concluir que algunos de los obstáculos más importantes en la mejora de nuestras células eran la conductividad y la homogeneidad de las láminas de OCT. Aunque generalmente se utiliza óxido de indio dopado con estaño (ITO) como OCT en células de heterounión, escogimos el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al o AZO) por la baja toxicidad de los materiales utilizados en su depósito y su bajo coste de producción, puesto que en la literatura se pueden encontrar valores de la conductividad muy parecidos (Gálca et al., 2010; Schuttauf, 2011; G-Berasategui et al., 2015).

También determinamos la resistencia de contacto entre el OCT y los metales que constituyen la rejilla frontal mediante el método de TLM.

En lo que se refiere al diseño de la rejilla frontal, utilizamos una configuración geométrica del tipo mostrado en la figura 3.6, y analizamos la influencia de diferentes parámetros como la anchura y el número de dedos sobre el comportamiento final del dispositivo. Los resultados experimentales fueron contrastados con los valores predichos por el modelo desarrollado (sección 3.4).

### 3.2. El papel del OCT. Mecanismos de Colección Transversal (MCT)

Como pudimos observar en un trabajo preliminar (Casado et al., 2010), los mecanismos de colección de corriente en la parte frontal de las células de heterounión de silicio difieren sustancialmente de los mecanismos que se producen en las células de silicio convencionales (Flat y Milnes, 1979; Green, 1982; Fahrenbruch y Bube, 1983; Fonash, 2010). Mientras que los **dispositivos convencionales** tienen un emisor difundido cuyo espesor y conductividad permiten el *transporte transversal* de los portadores de carga hasta el dedo o bus metálico *sin pérdidas de energía notables* (que implican valores no muy elevados de la resistencia serie), las **células de SHJ** tienen un *emisor muy fino*, del orden de (10,20) nm (Sawada et al., 1994; Jensen et al., 2002; Stangl et al., 2001; Schmidt et al., 2007), y *resistivo*, con resistividades  $\gtrsim 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$  (Barrio, 2008). Esto hace necesaria la presencia de un óxido conductor transparente (normalmente de  $\text{SnO}_2$ , ITO o AZO) depositado sobre el emisor, que favorezca y mejore la colección de los portadores tras la separación de cargas en la unión rectificante.

Posiblemente optando por la simplicidad, en la mayoría de los modelos eléctricos, tanto para células convencionales como para células de SHJ, se asume de manera más o menos explícita que, después de la generación de cargas, los portadores minoritarios viajan perpendicularmente hacia la unión p-n frontal hasta alcanzarla y después circulan por el emisor en dirección paralela a la unión, para ser colectados en la parte más cercana del electrodo metálico. A partir de ahora nos referiremos a este modelo como *modelo de Transporte Perpendicular-Paralelo* o *modelo TPP*. En el caso de las células de SHJ con OCT, el transporte transversal mencionado se asume que ocurre a través de dicho material, que se trata en general de una lámina de  $\sim 80$  nm de espesor con una resistencia de hoja de  $\sim 100 \Omega/\text{sq}$  (Fernández et al., 2011; Schuttauf, 2011).

### 3.2.1. ¿Por qué funcionan las células de heterounión que no tienen OCT?

Con el objetivo de evaluar, por un lado, el papel del OCT y, por otro, la validez de las consideraciones anteriores en referencia a las células de SHJ<sup>1</sup>, decidimos comparar dos dispositivos idénticos que únicamente se diferenciaban por la presencia del OCT frontal (denominaremos “A” a la célula de estructura estándar y “B” a la célula sin OCT frontal).

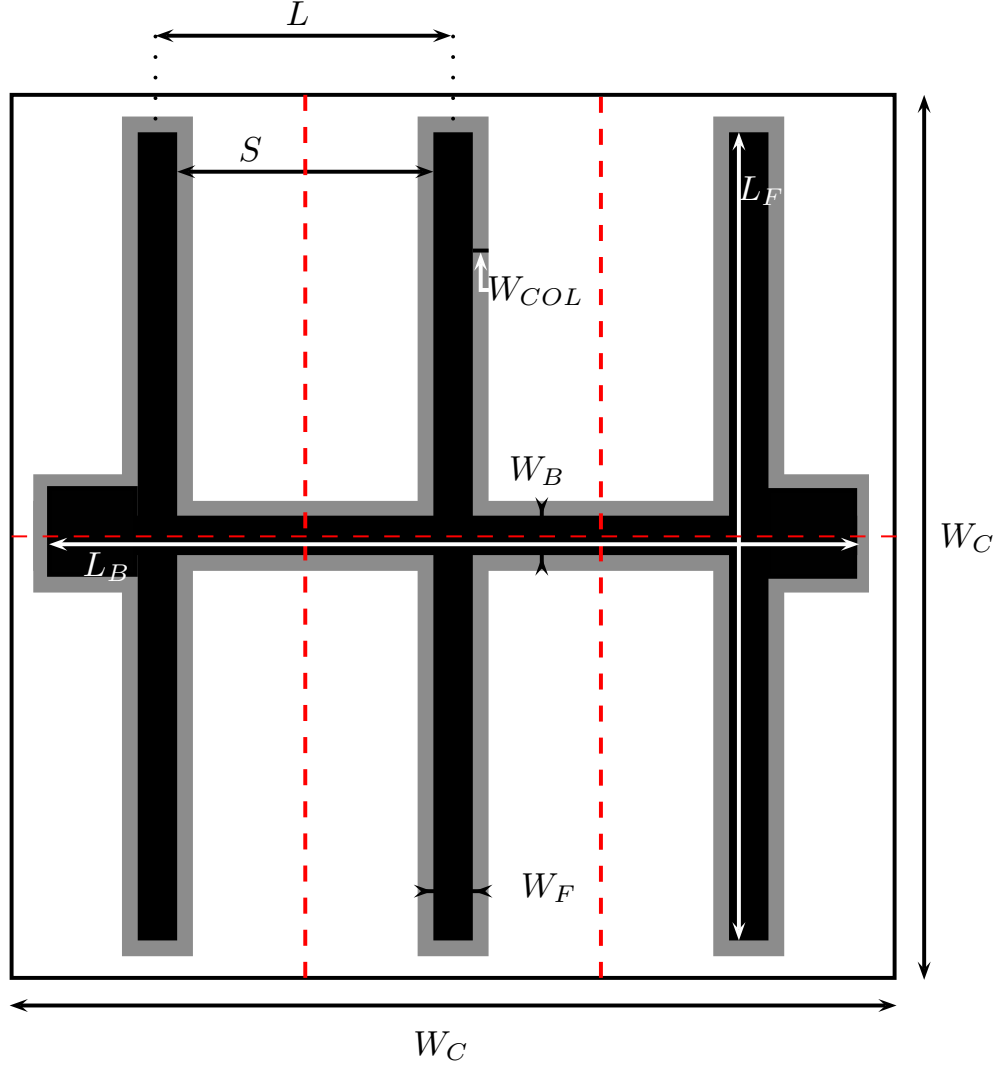
En primer lugar, vamos a calcular la contribución del emisor a la resistencia serie de la célula sin OCT, asumiendo que es cierto el modelo TPP, ya que en este caso es el emisor el que debe asumir la circulación de corriente paralela a la unión hasta alcanzar los contactos metálicos. Si, como es el caso, tenemos una célula cuya rejilla frontal tiene tres dedos (véase en la tabla 3.1 las características de dicha rejilla) podemos dividirla en seis celdas unidad (delimitadas por líneas discontinuas rojas en la figura 3.1), con objeto de evaluar la contribución de la corriente transversal a la resistencia serie.

Célula	A	B
$S$ (mm)	$3.6 \pm 0.3$	$3.5 \pm 0.3$
$L_B$ (mm)	$10.1 \pm 0.8$	$10.2 \pm 0.8$
$W_B$ (mm)	$0.42 \pm 0.03$	$0.44 \pm 0.04$
$L_F$ (mm)	$9.7 \pm 0.8$	$9.8 \pm 0.8$
$W_F$ (mm)	$0.42 \pm 0.03$	$0.45 \pm 0.04$
$A_{ACT}$ (cm <sup>2</sup> )	$1.03 \pm 0.01$	$1.02 \pm 0.01$
$F_S$ (cm <sup>2</sup> )	$0.15 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$

*Tabla 3.1:* Características del diseño de la rejilla metálica frontal de las células con (A) y sin (B) OCT frontal que se comparan en esta sección. Los parámetros presentados se definen en la figura 3.1 y en este caso el número de dedos es también  $N = 3$ .  $F_S$  es el factor de sombreado de la rejilla metálica, calculado a partir de la expresión  $A_{ACT} = A_T(1 - F_S)$ , sabiendo que las células son cuadradas y, por tanto,  $A_T = W_C^2 = 1.21$  cm<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Para las células convencionales ya hemos visto que el modelo TPP explica el transporte de forma aceptable, si bien es cierto que todavía existen algunas lagunas en cuanto a los mecanismos que se producen en la interfaz emisor/rejilla metálica (Schubert et al., 2006), por ejemplo.





*Figura 3.1:* Parámetros geométricos de la rejilla metálica de las células presentadas en este trabajo. Las líneas discontinuas rojas representan los límites de las celdas unidad definidas en el texto.  $S$  representa la separación entre los bordes de dos dedos adyacentes.  $L$  es la separación entre los centros de dos dedos adyacentes. Llamamos  $L_B$  y  $L_F$  a la longitud del bus y los dedos; y  $W_B$  y  $W_F$  a su anchura, respectivamente.  $W_C$  es la anchura de la célula, en nuestro caso igual a la longitud porque son todas células cuadradas. El número de dedos en este caso es  $N = 3$ . También se ha dibujado el área de colección teórica (color gris) que aparecería alrededor del contacto metálico y su anchura  $W_{COL}$  (a este respecto remitimos al lector a la hipótesis de colección selectiva que se hace al final de la presente sección para rebatir el modelo TPP).

Cada una de estas celdas unidad contribuye a la resistencia serie de la célula como una resistencia asociada en paralelo con las correspondientes a todas las demás celdas unidad. La célula puede ser entonces modelizada aproximadamente como un circuito con una resistencia equivalente a la asociación en paralelo de seis resistencias ( $R_{S,U}$ ) correspondientes a las seis celdas unidad. Por tanto, la resistencia serie total ( $R_S$ ) de la célula se puede expresar aproximadamente<sup>2</sup> como:

$$R_S \simeq \frac{R_{S,U}}{6} \quad (3.1)$$

Dado que  $R_{S,U}$  es la resistencia que experimentan los portadores de carga generados en una celda unidad, se puede expresar como:

$$R_{S,U} = R_E + R_{F,U} + R_{B,U} \quad (3.2)$$

donde  $R_E$ ,  $R_{F,U}$  y  $R_{B,U}$  son las contribuciones a  $R_{S,U}$  de las regiones del emisor, dedo y bus que constituyen dicha celda unidad.

A su vez, por definición,  $R_E$  debería tener la forma<sup>3</sup>

$$R_E = \frac{\rho_E L}{2 d_E W_C} \quad (3.3)$$

donde  $d_E \sim (10, 20)$  nm y  $\rho_E \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  son el espesor y la resistividad del emisor, respectivamente,  $L$  representa la separación entre los centros de dos dedos adyacentes<sup>4</sup> y  $W_C = 1.1$  cm es la anchura de la célula. Sustituyendo los valores anteriores en la ec.(3.3) y sabiendo que  $R_{F,U}, R_{B,U} \approx 1 \Omega$ , se puede ver que

$$R_E \gg R_F, R_B \quad (3.4)$$

---

<sup>2</sup>En la sección 3.3 se discutirá con más detalle la modelización de la resistencia serie de una célula de SHJ, y se obtendrá una expresión más exacta de la misma. La aproximación que se presenta aquí es suficiente para calcular los órdenes de magnitud de la resistencia serie en ambas células.

<sup>3</sup>Se remite al lector al cálculo de la ec. (3.25), donde se obtiene la resistencia de un canal con resistividad  $\rho_O$ , longitud  $L/2$  y sección  $d_O W_C$  de manera similar a la utilizada para encontrar la expresión (3.3).

<sup>4</sup>Por su definición,  $L = S + W_B$ . En la tabla 3.1 aparecen los valores medios de  $S$  para ambas células, dada la dificultad experimental para medir  $L$ .

y por ello, para este caso particular,

$$R_S \simeq \frac{\rho_E L}{12 d_E W_C} \quad (3.5)$$

Realizando este simple cálculo para la célula sin OCT, y considerando que cualquier punto dentro del área activa contribuye por igual a la corriente, uno encontraría que  $R_S \sim 10^6 \Omega$ , un valor exageradamente alto si se compara con los valores obtenidos experimentalmente ( $R_S \sim 1 \Omega$ , como puede verse en la figura 3.2 y en la tabla 3.2).

De forma alternativa, manteniendo como válida la hipótesis de colección normal en el absorbente y transporte transversal en el emisor, podríamos definir una “longitud de colección transversal” ( $W_{COL}$ , véase figura 3.1) como aquella distancia de los contactos, en la dirección transversal, a la que han sido generados, como máximo, los portadores capaces de contribuir a la resistencia serie con valores tan bajos como los obtenidos experimentalmente ( $R_S \sim 1\Omega$ ). Puede obtenerse un valor aproximado para esta longitud de colección transversal despejando en la ecuación 3.5:

$$W_{COL} \sim \frac{12 d_E W_C}{\rho_E} \cdot R_S \quad (3.6)$$

Sería entonces posible explicar los resultados experimentales asumiendo que los portadores generados a una distancia del orden de  $W_{COL}$  efectivamente alcanzan el dedo metálico, mientras que aquellos generados a distancias mayores deben ser despreciados. El problema es que a partir de la expresión (3.6) se obtienen valores de  $W_{COL}$  de unos pocos nanómetros para los valores experimentales de  $R_S$  considerados. Esto implicaría valores despreciables de la corriente de cortocircuito, lo cual discrepa de nuevo con las evidencias experimentales. Además, como veremos más adelante, en las imágenes LBIC puede apreciarse que se produce colección de portadores a distancias del orden de milímetros de los contactos metálicos. Por todo ello, entendemos que la suposición de que los portadores minoritarios siguen un camino vertical hacia la unión p-n debería considerarse errónea o, al menos, incompleta.

Las estimaciones anteriores no tienen en cuenta, es verdad, la presencia de una *lámina de inversión* en la interfaz frontal que aparece por la discontinuidad de bandas en la heterounión (Maslova y Alvarez, 2010; Labrune, 2011; Varache et al., 2012a,b; Kleider et al., 2008). En esta lámina de inversión, que aparece en el absorbente, la concentración de portadores minoritarios se eleva hasta tal punto que se convierten en mayoritarios, y en consecuencia la resistencia que experimentan en esta región es mínima. En principio, podría asumirse que una vez los portadores minoritarios se aproximan a la unión, no la cruzan inmediatamente para alcanzar el emisor, sino que viajan a través de esta lámina de inversión justo hasta una zona que se encuentre por debajo del contacto metálico. En ese caso, aunque la resistencia lateral que afecta a los portadores minoritarios se reduce mucho, sigue siendo insuficiente para justificar los valores de la resistencia serie de unos pocos ohmios o las características de los mapas de LBIC que se observan en las células sin OCT, como veremos más adelante. En efecto, las medidas de conductividad que realiza Kleider (2008) para esta lámina de inversión en células de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  proporcionan valores de  $6 \times 10^{-4} \text{ S}$ , lo cual implicaría una resistencia de  $1.7 \text{ k}\Omega$ . También Maslova y Alvarez (2010) concluyen, a partir de simulaciones con AFORS-HET, que la resistividad de una lámina de inversión de  $0.2 \text{ }\mu\text{m}$  varía entre  $10^{+1}$  y  $10^{-3} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ , cuyo resultado serían resistencias de entre  $0.5$  y  $1 \text{ k}\Omega$ . En resumen, el modelo de transporte perpendicular-paralelo predice valores de la resistencia serie para células sin OCT de, al menos,  $0.5 \text{ k}\Omega$ . Como veremos más adelante, los resultados experimentales difieren con mucho de estas predicciones.

Por último, el modelo tradicional de TPP contradice otro modelo de carácter más fundamental según el cual la colección de portadores en el silicio cristalino se produce por difusión (Sze y Kwok, 2007; Fonash, 2010), es decir, de manera isotrópica, dado que el absorbente de c-Si es cuasi-neutro y no existe un gradiente de portadores minoritarios en su seno, a excepción de la unión en la interfaz. Debemos concluir por tanto que han de revisarse los mecanismos de colección transversal en células de heterounión de silicio.

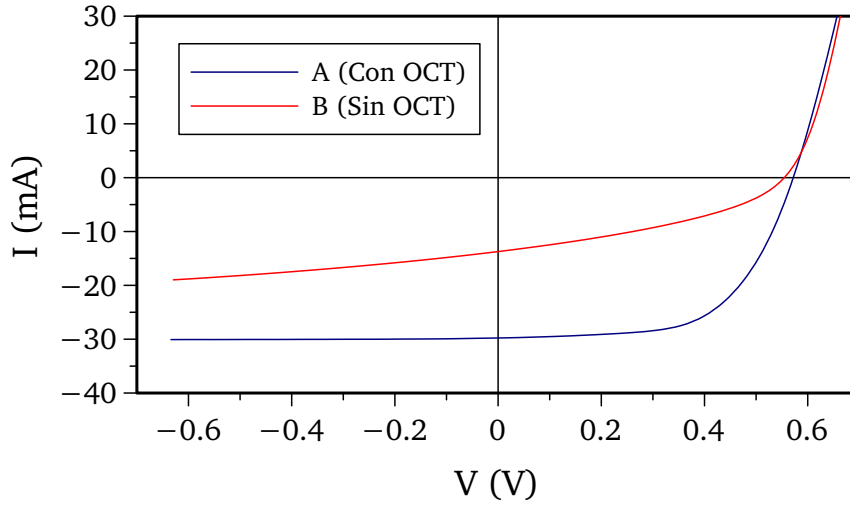
Consecuentemente, formulamos una hipótesis distinta para explicar los mecanismos que en realidad gobiernan la colección de carga en estas células.

Según dicha hipótesis, en concordancia con el hecho de que el transporte de portadores en el absorbente se produce por difusión, una vez que se genera un par electrón-hueco en un punto  $(x, y)$  de la célula, cada uno de los portadores fotogenerados puede alejarse en cualquier dirección. En consecuencia, una parte de los portadores generados a cierta distancia de los dedos puede alcanzar la región de la unión rectificadora situada justo debajo del contacto metálico antes de atravesar la misma y generar corriente eléctrica al pasar al emisor. La probabilidad de que tal cosa suceda depende de la distancia del punto de generación al contacto y de la longitud de difusión de portadores minoritarios. Dicha probabilidad debe determinar una dependencia de la eficiencia cuántica interna  $\eta_I(\lambda)$  con  $(x, y)$ . De forma equivalente, se puede interpretar el efecto como la merma del área activa de colección definiendo un área efectiva de colección  $A_{COL}$  como aquella que corresponde a una célula con la misma corriente de cortocircuito y una eficiencia cuántica interna constante con  $(x, y)$  e igual a la que afecta a los portadores generados en la inmediata vecindad de los contactos. En consecuencia, al contrario de lo que se considera normalmente, sería más correcto utilizar como área efectiva de la célula el parámetro  $A_{COL}$  que el área activa nominal.

Veremos que  $A_{COL}$  depende de la longitud de difusión de los portadores minoritarios en el absorbente de silicio cristalino (parámetro que no debe ser confundido con la longitud de difusión efectiva del dispositivo completo), y que las magnitudes obtenidas de esta manera son consistentes con las que se derivan tanto de los mapas LBIC como de las medidas de eficiencia cuántica interna.

### 3.2.2. Hipótesis

En la figura 3.2 se puede ver la característica  $I - V$  de un par representativo de células de SHJ, cuyas rejillas metálicas tienen  $N = 3$  dedos, y que se diferencian únicamente en la presencia o no de un OCT en la parte frontal. También se muestran en la tabla 3.2 las magnitudes fotovoltaicas fundamentales correspondientes a estas dos curvas.



*Figura 3.2:* Curvas de corriente-tensión en condiciones de iluminación correspondientes a dos células gemelas que sólo difieren en la presencia o ausencia de un OCT frontal.

Célula	OCT	$I_{SC}$ (mA)	$V_{OC}$ (mV)	$FF$ (%)	$R_S$ ( $\Omega$ )
A	Sí	29.8	570	60	0.9
B	No	13.7	550	38	0.5

*Tabla 3.2:* Principales parámetros fotovoltaicos de las células estudiadas: corriente de cortocircuito,  $I_{SC}$ , tensión de circuito abierto,  $V_{OC}$ , factor de forma,  $FF$ , y resistencia serie,  $R_S$ .

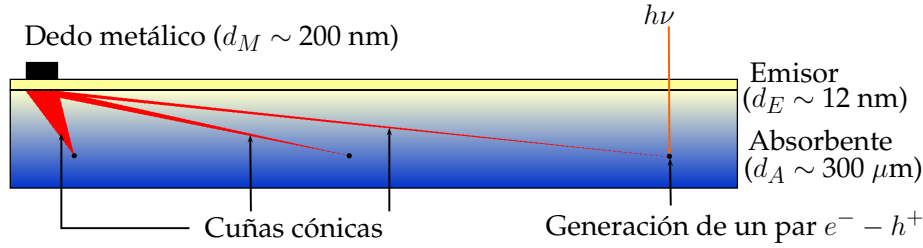
La característica más destacable de estos resultados son los valores de la resistencia serie de ambas células, que se encuentran por debajo de  $1 \Omega$ , algunos órdenes de magnitud menores de lo que predice el modelo TPP para el dispositivo sin OCT. La reducción de un 55 % de la corriente de cortocircuito o la disminución en el  $FF$  de 60 % a 38 %, en cambio, son resultados que están dentro de lo esperado. Estas curvas dejan patente que el modelo TPP debe de ser erróneo, incluso considerando el transporte transversal que se produce en la lámina de inversión, cuya conductancia no es lo suficientemente elevada para justificar las resistencias serie tan bajas que se encuentran en células sin OCT frontal.

Como ya se ha dicho, es bien sabido que el transporte de los portadores en el silicio cristalino se produce por difusión (Sze y Kwok, 2007; Fonash, 2010). Cada vez que es generado un par  $e^- - h^+$  como consecuencia de la absorción de un fotón incidente, el portador minoritario recién creado (y también el mayoritario) tiene la misma probabilidad de moverse en cualquier dirección alrededor del punto donde fue originado (Sze y Kwok, 2007; Honsberg y Bowden, 2014), hasta alcanzar una región afectada de campo eléctrico o con alta densidad de centros de recombinación (la unión rectificadora o el contacto posterior), si es que no se recombina antes. Dado que el camino libre medio para dicho portador antes de la recombinación viene determinado por la longitud de difusión de los portadores minoritarios en el seno del material,  $L_n$ , se puede suponer *a priori* que los portadores creados a una distancia del orden de  $L_n$  desde la región localizada estrictamente bajo el electrodo frontal contribuirán a la corriente, como se ilustra en la figura 3.3. Los triángulos que aparecen en dicha figura representan el ángulo sólido (una cuña cónica) que subtiende el conjunto de posibles caminos por los que un portador creado en el vértice atraviesa (por difusión) el absorbente hasta alcanzar la región cubierta por el contacto metálico, donde es colectado a través del emisor. Nótese, por tanto, que cuanto más alejado está el punto donde se genera el par  $e^- - h^+$  (el vértice inferior de la cuña cónica) menor es el ángulo sólido y, en consecuencia, menor es la probabilidad de colección del portador minoritario. Esta interpretación es coherente con la definición de un área efectiva de colección  $A_{COL}$ , menor que el área activa nominal, que da cuenta de la disminución de la eficiencia cuántica a medida que los pares electrón-hueco se generan más lejos del contacto metálico.

### 3.2.3. Resultados experimentales

#### 3.2.3.1. Análisis de los mapas LBIC

Hasta ahora hemos propuesto un mecanismo para el transporte de los portadores. Corresponde ahora poner a prueba su validez mediante el procedimiento



*Figura 3.3:* Modelo esquemático de los mecanismos de colección interna y transporte en una de las celdas unidad definidas en el texto para una célula solar sin OCT. La fotogeneración de un par  $e^- - h^+$  viene representada por un punto negro. Éste constituye el vértice inferior del ángulo sólido (cuña cónica, en rojo) subtendido desde el mismo hasta el contacto. Dicho ángulo sólido contiene el subconjunto de los caminos a lo largo de los cuales los portadores pueden alcanzar el contacto metálico frontal, y por tanto contribuir a la corriente. Los portadores que avancen por cualquiera de los demás caminos posibles serán recombinados bien en la interfaz, en el absorbente o en el emisor.

experimental. Por ello obtuvimos los mapas de LBIC de células con y sin OCT.

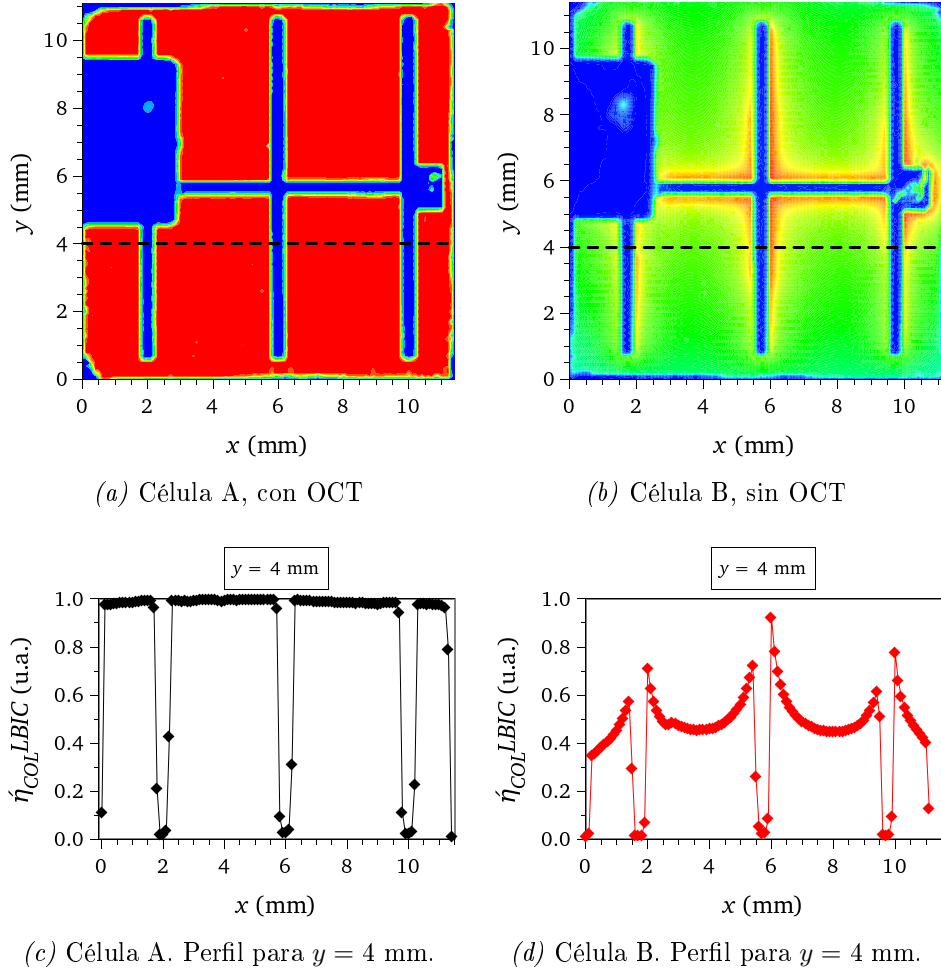
En concreto, puede verse en la figura 3.4 la evidencia experimental del cambio en los patrones de colección en función de la presencia o no de un OCT frontal, para dos células con  $N = 3$  dedos. Se observa a simple vista que lo que hemos llamado área de colección ( $A_{COL}$ ), en la célula A (con OCT) coincide exactamente con el área libre de contactos (área activa nominal,  $A_{ACT}^{NOM}$ ), ya que la intensidad de la señal de LBIC es uniforme en toda la superficie (excepto en los contactos). Sin embargo, en la célula B (gemela de la anterior pero sin OCT) se aprecia una progresiva disminución de la intensidad de señal LBIC (i.e., de la eficiencia cuántica interna) al aproximarse a la zona intermedia entre dedos consecutivos. Esto confirma nuestra hipótesis y a la vez refuta el modelo de transporte perpendicular-paralelo.

Es evidente que la señal LBIC de la célula con OCT es constante en toda el área no cubierta por la rejilla metálica, mientras depende de la distancia a la misma para la célula sin OCT. Para la interpretación de este resultado se calculó la longitud de difusión de portadores minoritarios de la oblea,  $L_n$ . Teniendo en cuenta que se trata de obleas de tipo p con una resistividad  $\rho = 2.4 \Omega \cdot \text{cm}$  aproximadamente, podemos estimar la constante de difusión para electrones (minoritarios) en  $D_n = 31 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ . El tiempo de vida de



portadores minoritarios se midió por QSSPC en la Universidad Politécnica de Cataluña y se obtuvo un valor  $\tau_n = 1.8$  ms. Con estas cifras, se puede aplicar la siguiente ecuación:

$$L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n} \quad (3.7)$$



*Figura 3.4:* En las figuras (a) y (b) se muestran los mapas de LBIC normalizados a la unidad correspondientes a las células A y B, respectivamente; el proceso de normalización de los mapas se describe más adelante en el texto relacionado con la ec. (3.15). En (c) y (d), se han representado los perfiles de LBIC para un valor representativo,  $y = 4$  mm, del eje de ordenadas. Puede comprobarse en los mapas que se obtienen perfiles similares para cualquier otro valor de  $y$ . Como se ve, la eficiencia de colección ocurre de forma homogénea en (a) y (c), mientras que aumenta gradualmente en (b) y (d) a medida que se aproxima a la rejilla metálica. Ambas medidas han sido realizadas con láser rojo.

de la cual se obtiene  $L_n = 2.4$  mm. Si tenemos en cuenta entonces que la distancia entre dos dedos consecutivos es 3.5 mm (véase figura 3.1 y tabla 2.1), podemos decir que el mínimo de la intensidad de señal de LBIC se produce para una distancia al dedo de  $x = 1.8$  mm, sensiblemente inferior a la longitud de difusión de portadores minoritarios. No debe sorprender, por lo tanto, que aun a la máxima distancia de colección de la célula la eficiencia cuántica no baje de aproximadamente  $\frac{1}{2}$  del valor máximo absoluto de la superficie de la célula, que corresponde a una zona adyacente al contacto metálico.

### 3.2.3.2. Eficiencia cuántica interna

Las medidas de eficiencia cuántica interna (véase el epígrafe 2.2.2.2) ofrecen una manera alternativa de obtener un valor experimental del área de colección.

La *eficiencia cuántica externa* de una célula solar,  $\eta_Q$ , se define como el cociente entre el número de portadores generados que contribuyen a la corriente y el número de fotones incidentes. La *eficiencia cuántica interna*,  $\eta_I$ , es la eficiencia de colección de los portadores generados solamente por los fotones absorbidos. A partir de esta definición, la eficiencia cuántica interna de una célula  $i \in \{A, B\}$  puede ser expresada (Markvart y Castañer, 2003; Nagle, 2007) como

$$\eta_{I,i}(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} \cdot \frac{1}{[1 - R_i(\lambda)] \cdot A_i \cdot e_I(\lambda)} \cdot \frac{\delta I_i(\lambda)}{\delta \lambda} \quad (3.8)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío,  $q$  la unidad de carga elemental,  $\lambda$  la longitud de onda,  $R_i(\lambda)$  representa la reflectancia espectral hemisférica,  $A_i$  el área de la célula,  $e_I(\lambda)$  la irradiancia espectral (cantidad total de luz incidente, AMG1.5G), e  $I_i(\lambda)$  corriente de cortocircuito como función de la longitud de onda.

A partir de la ec. (3.8), el cociente entre las eficiencias cuánticas internas de las células B y A será

$$Q = \frac{\eta_{I,B}(\lambda)}{\eta_{I,A}(\lambda)} = \frac{\delta I_B(\lambda)}{\delta I_A(\lambda)} \cdot \frac{1 - R_A(\lambda)}{1 - R_B(\lambda)} \quad (3.9)$$

Considerando que las medidas de LBIC se obtienen a partir de iluminación monocromática, las imágenes de la figura 3.4 son en realidad mapas de eficiencia cuántica interna para el valor particular  $\lambda_L$ , que es la longitud de onda del láser. Esto significa, como demostraremos en el epígrafe 3.2.3.3, que el promedio de todos los valores de la señal de LBIC medidos en cada punto  $(x, y)$  del dispositivo debe coincidir con la eficiencia cuántica interna a la longitud de onda en que opera el láser, es decir:

$$\eta_{I,i}^{LBIC}(\lambda_L) \equiv \frac{\sum_{x=0}^{x_M} \sum_{y=0}^{y_M} S_{LBIC,i}(x, y, \lambda_L)}{n \cdot m} = \eta_{I,i}(\lambda_L) \quad (3.10)$$

donde  $n$  y  $m$  son respectivamente el número de puntos por barrido en la dirección  $X$  y en la dirección  $Y$ , por lo que  $n \cdot m$  es el número total de puntos en los que se ha evaluado  $S_{LBIC,i}(x, y, \lambda_L)$ , que es la señal de LBIC en el punto  $(x, y)$  cuando se mide la célula  $i$  con un láser de longitud de onda  $\lambda_L$ .

De manera que si asumimos que las células con (A) y sin OCT (B) tienen la misma eficiencia cuántica interna cuando se evalúa exclusivamente dentro de sus respectivas áreas de colección<sup>5</sup>,  $\eta(\lambda) \equiv \eta_{I,A}^{COL}(\lambda) = \eta_{I,B}^{COL}(\lambda)$ , entonces podremos extraer el área efectiva de colección de la célula B a partir de las eficiencias cuánticas internas,  $\eta_{I,i}(\lambda)$ , evaluadas en el área activa nominal de cada célula. Nótese que  $\eta_{I,A}(\lambda) \equiv \eta_{I,A}^{COL}(\lambda)$ , pero que  $\eta_{I,B}(\lambda) < \eta_{I,B}^{COL}(\lambda)$ .

Así pues, la corriente de cortocircuito de cada célula puede expresarse a partir de la ec. (3.8) como

$$\delta I_i(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} \cdot \eta(\lambda) \cdot [1 - R_i(\lambda)] \cdot A_{COL,i} \cdot e_I(\lambda) \cdot \delta\lambda \quad (3.11)$$

Si sustituímos la expresión (3.11) en la ec. (3.9), considerando que el área de colección de las células con y sin OCT son el área activa nominal,  $A_{ACT}^{NOM}$ , y el área de colección,  $A_{COL}$ , respectivamente, obtenemos que

$$Q = \frac{\eta_{I,B}(\lambda)}{\eta_{I,A}(\lambda)} = \frac{A_{COL,B}}{A_{COL,A}} \equiv \frac{A_{COL}}{A_{ACT}^{NOM}} \quad (3.12)$$

---

<sup>5</sup>Esto debería ser así siempre que la unión rectificante en ambas células sea idéntica, independientemente de la existencia de OCT.

Con lo cual, el área de colección de la célula sin OCT será

$$A_{COL} = Q \cdot A_{ACT}^{NOM} \quad (3.13)$$

Debe tenerse en cuenta que la validez de las consideraciones anteriores está sujeta sólo al caso en que  $Q$  sea constante con respecto a  $\lambda$ , ya que el área de colección no debería ser función de  $\lambda$  sino de  $L_n$ . En la figura 3.5a aparecen los espectros de eficiencia cuántica interna para ambas células y en la figura 3.5b el cociente entre ellos. Nótese que  $Q(\lambda)$  es aproximadamente constante en casi la totalidad del dominio de  $\eta_{I,i}(\lambda)$ , salvo en los extremos, que corresponden a las colas de los espectros (alrededor de 300 y 1200 nm, respectivamente). La razón de este efecto es la fluctuación experimental asociada a los valores extremadamente bajos de la IQE en dichas regiones espectrales. En conclusión, la dependencia suave de  $Q$  con  $\lambda$  confirma la validez de los argumentos utilizados en los párrafos anteriores.

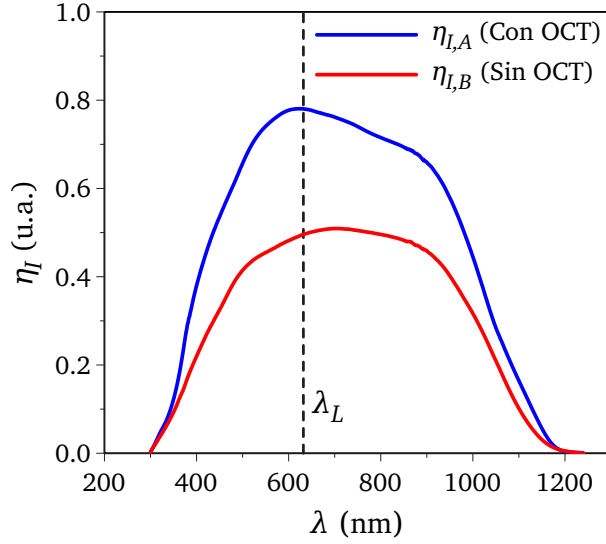
Introduciendo  $Q_{PROM} = 0.66 \pm 0.05$  y  $A_{ACT}^{NOM} = (1.02 \pm 0.01) \text{ cm}^2$  (el valor promedio de  $Q$  obtenido a partir del ajuste lineal de la curva  $Q(\lambda)$  en la figura 3.5b y el área activa nominal de la célula B calculado en la tabla 3.1, respectivamente) en la ec. 3.13 obtenemos un área de colección  $A_{COL} = (0.67 \pm 0.05) \text{ cm}^2$ .

### 3.2.3.3. Comparación entre las medidas de LBIC vs. IQE

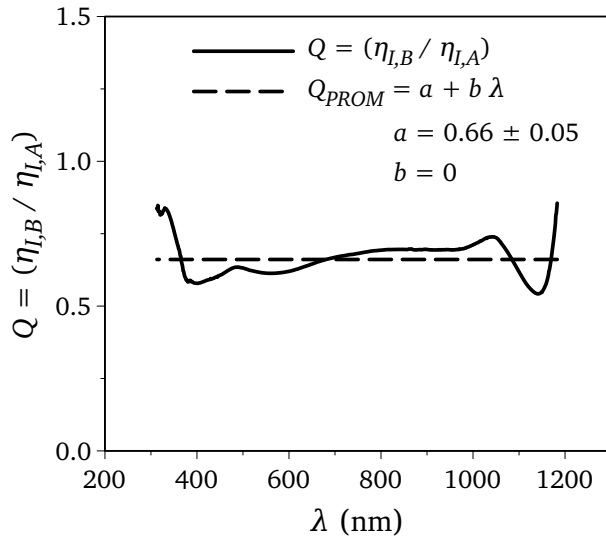
Como hemos apuntado anteriormente, a partir del mapa de LBIC de una célula puede obtenerse un valor de su eficiencia cuántica interna para la longitud de onda del láser ( $\lambda_L = 632 \text{ nm}$  en este caso particular), que hemos llamado  $\eta_{I,i}^{LBIC}(\lambda_L)$  (ver ec. 3.10). Veremos que los valores obtenidos a partir de los mapas de LBIC son muy similares a los que muestran los espectros de eficiencia cuántica interna de cada célula para esa longitud de onda,  $\eta_{I,i}(\lambda_L)$ .

La señal de LBIC es básicamente el cociente entre la corriente de cortocircuito de una célula,  $I_{SC}(x, y)$ , y la corriente de un fotodiodo de referencia,  $I_{REF}(x, y)$ , generadas cuando el punto  $(x, y)$  de dicha célula y el fotodiodo, respectivamente, son iluminados de manera simultánea por un haz láser.

Así que es una medida relativa de un parámetro que podemos definir como *eficiencia de colección LBIC*,  $\eta_{COL}^{LBIC}(x, y, \lambda_L)$ .



(a) Eficiencia cuántica interna,  $\eta_I(\lambda)$



(b) Cociente  $Q$

*Figura 3.5:* (a) Eficiencia cuántica interna correspondiente a las dos células casi idénticas, A y B. Aparece señalada la longitud de onda del láser utilizado en este estudio,  $\lambda_L = 632$  nm. (b) Cociente  $Q$  entre los espectros anteriores y su promedio,  $Q_{PROM} = 0.66$ .

Para una longitud de onda  $\lambda_L$  dada, a partir de los valores medidos de  $\eta_{COL}^{LBIC}(x, y)$  para un conjunto de puntos dentro de la célula se genera un mapa de LBIC, de modo que tendremos un conjunto de valores

$$\eta_{COL}^{LBIC}(x, y) \equiv \frac{I_{SC}(x, y)}{I_{REF}(x, y)} \quad \begin{matrix} [x=0, \dots, x_M] \\ [y=0, \dots, y_M] \end{matrix} \quad (3.14)$$

Los valores de eficiencia de colección de un mapa de LBIC pueden ser normalizados al valor máximo que se alcanza en el mismo,  $\eta_{COL, max}^{LBIC}$ , por lo que los *valores normalizados de la eficiencia de colección LBIC* serán sencillamente

$$\hat{\eta}_{COL}^{LBIC}(x, y) = \frac{\eta_{COL}^{LBIC}(x, y)}{\eta_{COL, max}^{LBIC}}; \quad \begin{matrix} [x=0, \dots, x_M] \\ [y=0, \dots, y_M] \end{matrix} \quad (3.15)$$

Estos valores se encuentran en el intervalo  $[0, 1]$ , de manera que cuando la colección en el punto  $(x, y)$  es máxima,  $\hat{\eta}_{COL}^{LBIC}(x, y) = 1$ ; mientras que cuando la colección es nula,  $\hat{\eta}_{COL}^{LBIC}(x, y) = 0$ . Este es el proceso que seguimos para obtener los mapas de LBIC normalizados de la figura 3.4.

Si suponemos que para la longitud de onda del láser,  $\lambda_L$ , la reflectancia de nuestra célula es constante en toda su superficie, o al menos se comporta como una función muy suave de  $(x, y)$ , entonces normalizar un mapa de LBIC al valor máximo que alcanza equivale a sustraer los efectos de la reflexión, es decir, que un mapa de LBIC normalizado es equivalente a un mapa de la eficiencia cuántica interna en cada punto de la célula.

Finalmente, a partir de este conjunto de valores de la eficiencia de colección normalizada obtenida mediante LBIC podemos definir una *eficiencia cuántica interna LBIC* como

$$\eta_{I,i}^{LBIC} \equiv \eta_{I,i}^{LBIC}(\lambda_L) = \frac{\sum_{x=0}^{x_M} \sum_{y=0}^{y_M} \hat{\eta}_{COL,i}^{LBIC}(x, y)}{n \cdot m} \quad (3.16)$$

Teniendo esto en cuenta, podemos realizar una prueba adicional para verificar nuestra hipótesis. Si lo que hemos dicho en los párrafos anteriores es cierto, los valores de la eficiencia cuántica obtenida a partir de los mapas

de LBIC para cada célula deberían reproducir, a priori, las medidas de IQE para la longitud de onda específica del láser, esto es:

$$\eta_{I,i}(\lambda_L) = \eta_{I,i}^{LBIC} \quad (3.17)$$

En la tabla 3.3 aparecen los valores obtenidos para la eficiencia cuántica interna de las células A y B en el punto  $\lambda_L$  y la eficiencia cuántica calculada a partir de los mapas de LBIC. Como se puede ver, aunque no son idénticos, los valores correspondientes a cada célula se parecen bastante entre sí, considerando el error experimental y de cálculo presente en cada magnitud.

Además, recordando la definición de  $Q$  como el cociente entre eficiencias cuánticas de dos células gemelas con y sin OCT, relacionado con el concepto de área de colección, podemos obtener un valor de este parámetro a partir de los espectros de eficiencia cuántica en el punto  $\lambda = \lambda_L$ ,

$$Q(\lambda_L) = \frac{\eta_{I,B}(\lambda_L)}{\eta_{I,A}(\lambda_L)} \quad (3.18)$$

y otro a partir de la eficiencia cuántica obtenida de los mapas LBIC,

$$Q^{LBIC} = \frac{\eta_{I,B}^{LBIC}}{\eta_{I,A}^{LBIC}} \quad (3.19)$$

IQE	$\eta_{I,i}(\lambda_L)$	$\eta_{I,i}^{LBIC}$
Célula A	0.77	$0.83 \pm 0.04$
Célula B	0.48	$0.56 \pm 0.04$

*Tabla 3.3:* Valores de la eficiencia cuántica interna en el punto  $\lambda_L$  en los espectros correspondientes a las células A y B, y de la eficiencia cuántica interna obtenida a partir de los mapas LBIC de cada una. Obviamente los valores de  $\eta_{I,i}(\lambda_L)$  también están afectados de un error asociado, en este caso, a la incertidumbre de la medida de la corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ) de las células en las curvas  $JV$ ; que es el parámetro que se usa para normalizar las curvas de la respuesta espectral. Pero la estimación de dicha incertidumbre en las curvas  $JV$  es tediosa y se obvió.

La coincidencia entre estos dos valores sería una prueba adicional de que nuestra hipótesis sobre la existencia de un área de colección es cierta, puesto que ambas técnicas darían un valor aproximado de  $A_{COL}$  parecido.

En la tabla 3.4 se muestran los valores del parámetro  $Q$  obtenidos a partir de los tres métodos que hemos presentado, y los valores de  $A_{COL}$  calculados a partir de dicho parámetro mediante la relación (3.13). El método I consiste en calcular  $Q_{PROM}$  como el promedio del cociente entre los espectros  $\eta_{I,i}(\lambda)$  de cada célula; en el método II se calcula  $Q(\lambda_L)$  como el cociente entre los valores  $\eta_{I,i}(\lambda_L)$ ; y en el método III se obtiene  $Q_{LBIC}$  como el cociente entre los valores  $\eta_{I,i}^{LBIC}$  calculados a partir de los mapas normalizados de LBIC.

Método	I	II	III
$Q$	$0.66 \pm 0.05$	$0.62 \pm 0.05$	$0.68 \pm 0.04$
$A_{COL} \text{ (cm}^2\text{)}$	$0.67 \pm 0.05$	$0.63 \pm 0.05$	$0.69 \pm 0.04$

Tabla 3.4: Valores del parámetro  $Q$ , obtenidos mediante tres métodos distintos (ver texto). A partir de  $Q$  se puede calcular el área de colección de la célula B mediante la relación (3.13).

La discrepancia entre los valores predichos por cada técnica tiene diferentes causas. Por una parte, la sombra que introducen tanto la rejilla como las puntas de medida es  $F_S^{MED} = F_S^{REJ} + F_S^{PUNTAS} \sim 0.15 + 0.02 = 0.17$ . Esto implica que el máximo valor que podría obtenerse para la eficiencia cuántica interna si la colección fuese totalmente homogénea en toda la superficie en el caso de la célula con OCT sería de 0.83. Pero si tenemos en cuenta que existen mecanismos de pérdida de portadores como la recombinación, es evidente que la eficiencia cuántica real debe ser menor que ese valor. Por otra parte, las medidas de eficiencia cuántica se normalizan con las de curvas  $I - V$  y éstas se hacen con un simulador que la célula ve como una fuente extensa, en contraste con la fuente puntual que es el láser del sistema LBIC. Teniendo en cuenta esto, es normal que las múltiples zonas de penumbra proyectadas por las puntas de medida bajo el simulador lleven a una pequeña subestimación de la corriente de cortocircuito y, por lo tanto, de la eficiencia cuántica interna medida a partir de la respuesta espectral.

En resumen, consideramos que las evidencias presentadas confirman la validez del modelo que proponemos, *mostrando experimentalmente que en las células de SHJ que no tienen OCT la eficiencia cuántica disminuye al alejarse de los contactos, dando lugar a una eficiencia cuántica media inferior a la de*



las células con OCT. Este efecto equivale a la reducción del área efectiva de colección del dispositivo. A partir de las medidas de IQE hemos verificado, mediante tres métodos distintos, que el área de colección de las células sin OCT analizadas tiene un valor  $A_{COL} = (0.67 \pm 0.05) \text{ cm}^2$ . Así que podemos afirmar, teniendo todo esto en cuenta, que los resultados son totalmente consistentes con la hipótesis formulada.

### 3.3. El papel de la rejilla frontal. Modelo de la resistencia serie en células de heterounión

#### 3.3.1. Presentación y discusión del modelo

Como hemos visto en la sección 3.2, los portadores minoritarios que han de ser colectados recorren en primer lugar el absorbente mediante difusión, un proceso libre de efectos resistivos. Una vez atravesada la unión p–n, algunos llegan justo por debajo del contacto metálico y son colectados inmediatamente, mientras que otros alcanzan el OCT en algún punto de la superficie y deben recorrer la distancia que los separa del contacto metálico, lo cual añade una resistencia eléctrica dependiente de dicha distancia. Por esta razón, podemos pensar que la contribución principal a la resistencia serie de la célula,  $R_S$ , debería estar determinada básicamente por la resistencia que ven los portadores en el tramo recorrido a través del OCT y aquella que observan a lo largo del dedo y/o el bus metálico hasta su colección en los topes de medida (ver figura 3.6).

A continuación proponemos un modelo para la resistencia serie de una célula de heterounión de silicio con OCT, cuya rejilla metálica frontal tiene la forma mostrada en la figura 3.6, con  $N$  dedos metálicos. Dicha resistencia serie es la resistencia equivalente del circuito asociado al dispositivo, que se muestra en la figura 3.7.

Como se explica en el apéndice A, la dificultad que entraña la resolución analítica de dicho circuito aumenta con el número de dedos,  $N$ , lo que implica expresiones relativamente complicadas para valores de  $N$  no muy elevados.

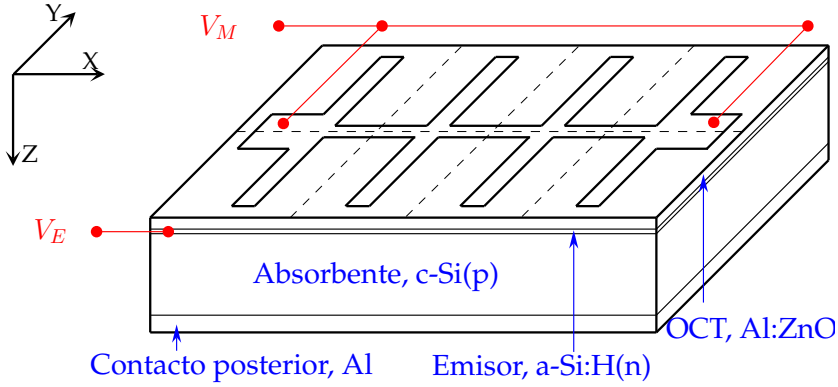


Figura 3.6: Representación esquemática de la estructura básica de una célula de heterounión cuya rejilla metálica frontal tiene  $N = 4$  dedos.  $V_E$  y  $V_M$  se definen como el potencial al que se encuentran el emisor y la rejilla metálica frontal, respectivamente. Las líneas discontinuas separan entre sí las ocho celdas unidad que se pueden distinguir.

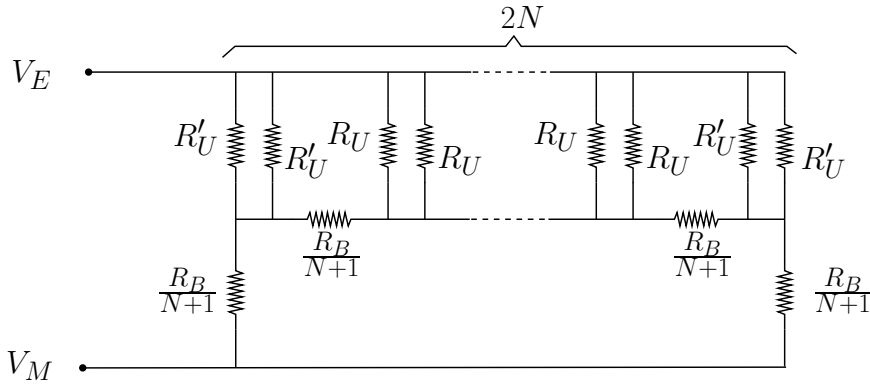


Figura 3.7: Circuito equivalente correspondiente a una célula con  $N > 1$  dedos, que contiene  $2(N - 2)$  celdas unidad interiores,  $CU$ , con resistencias  $R_U$  y cuatro celdas unidad exteriores,  $CU'$ , con resistencias  $R'_U$ .

Por otra parte, la resolución numérica del circuito exige largos tiempos de cálculo y gran capacidad de memoria, por lo que no fuimos capaces, con los ordenadores disponibles, de resolver el circuito para  $N > 4$ . Consecuentemente descartamos ambos caminos para encontrar una dependencia funcional de  $R_S$  con los diferentes parámetros<sup>6</sup>.

<sup>6</sup>No obstante, en el apéndice A se presenta la resolución analítica exacta del circuito equivalente de la figura 3.7 hasta  $N = 8$ ; y se compara con el modelo analítico aproximado que se desarrolla a continuación, demostrándose que la discrepancia entre ambos es inferior al 0.5 % hasta  $N = 8$ .

De hecho, puesto que nuestro objetivo principal era mejorar el diseño de la malla metálica, minimizando para ello las pérdidas ópticas y eléctricas, nos propusimos más bien deducir una expresión analítica para la resistencia serie que proporcionase una información más clara sobre la influencia de las características de la rejilla sobre  $R_S$ .

Para ello desarrollamos el siguiente modelo analítico aproximado que comienza definiendo la resistencia serie asociada a cada célula como

$$R_S(N, W_F) = R_U^*(N, W_F) + R_B^*(N) \quad (3.20)$$

donde  $R_U^*(N, W_F)$  se define como la resistencia equivalente a la asociación en paralelo de las resistencias atribuidas a las celdas unidad (incluyendo el dedo metálico, pero excluyendo la parte del bus correspondiente), y donde  $R_B^*(N)$  es una determinada función de la resistencia equivalente a la asociación en paralelo de los  $(N + 1)$  tramos en que se divide el bus<sup>7</sup>.

**Resistencia asociada a las celdas unidad ( $R_U^*$ ).** La ecuación para  $R_U^*$  será, teniendo en cuenta su definición,

$$R_U^* = \left[ \sum_{i=1}^{N-2} \frac{2}{R_U} + \sum_{i=1}^2 \frac{2}{R'_U} \right]^{-1} = \frac{R_U \cdot R'_U}{2(N-2)R'_U + 4R_U}, \quad (3.21)$$

donde:

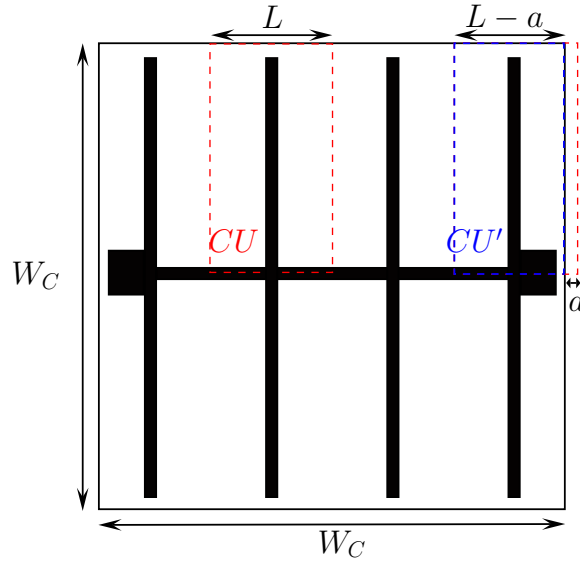
- $R_U$  se define como la resistencia correspondiente a una celda unidad “interior”,  $CU$ , representada por una línea discontinua roja en la figura 3.8, y definida en el plano XY de la célula como la región delimitada

---

<sup>7</sup>Nota aclaratoria: En la ecuación (3.20) asumimos que  $R_S$  se puede expresar como la asociación en serie de dos resistencias: una relacionada con la asociación en paralelo de las  $2N$  celdas unidad en que hemos dividido la célula; y otra relacionada con la asociación, también en paralelo, de los  $(N + 1)$  tramos del bus. Esto es necesariamente una aproximación, porque no es posible desenredar tan fácilmente la asociación en triángulo de las celdas unidad con los tramos de bus. De hecho, esa es la razón por la cual el cálculo exacto se complica tanto en cuanto el número de dedos aumenta un poco (cf. apéndice A). Sin embargo, como se verá, esta aproximación puede llegar a ser muy buena si la función  $R_B^*$  se define adecuadamente (cf. apéndice B).

por un rectángulo de dimensiones  $L \times \frac{W_C}{2}$ , siendo  $L$  la distancia que separa los centros de dos dedos adyacentes y  $W_C$  la anchura de la célula,

- y  $R'_U$  se define, de forma similar, como la resistencia correspondiente a una celda unidad “exterior”,  $CU'$ , asociada a los dedos exteriores y representada por un rectángulo delimitado por una línea discontinua azul en la figura 3.8. Las dimensiones de  $CU'$  son  $(L - a) \times \frac{W_C}{2}$ , y  $a = \frac{1}{2}(NL - W_C)$  es la diferencia de anchura entre  $CU$  y  $CU'$ .



*Figura 3.8:* Esquema bidimensional de una célula de heterounión de silicio. Se muestra delimitada por una línea discontinua roja la celda unidad interior de la rejilla metálica,  $CU$ , y en azul la celda unidad exterior,  $CU'$ . La definición de los parámetros geométricos de la rejilla puede encontrarse en la figura 3.1.

Por definición,  $R_U$  y  $R'_U$  pueden escribirse como:

$$R_U = R_E + R_C + R_O \quad (3.22a)$$

$$R'_U = R'_E + R'_C + R'_O. \quad (3.22b)$$

expresiones similares a las que se asumen en modelos parecidos (Khoo et al., 2013; Mette, 2007; Burgers y Eikelboom, 1997; Burgers, 2005), donde

- $R_E$  y  $R'_E$  representan la resistencia correspondiente al emisor en  $CU$  y  $CU'$ , respectivamente; si consideramos un emisor típico de a-Si:H(n)

con una resistividad de  $\sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  y un espesor dentro del intervalo  $[10, 20]$  nm, tendremos valores de  $R_E$  y  $R'_E \sim 10^{-5} \Omega$ , despreciables con respecto a los demás parámetros de los que depende  $R_S$ ;

- $R_C$  y  $R'_C$  son la resistencia de contacto en las interfaces metal/emisor de  $CU$  y  $CU'$ , respectivamente; como se verá en la subsección 3.4.2, podemos también excluir  $R_C$  de la discusión por ser órdenes de magnitud inferior a los demás parámetros;
- y  $R_O$  y  $R'_O$  se definen como la resistencia que experimentan los portadores desde su entrada en el OCT hasta su llegada al bus en  $CU$  y  $CU'$ , respectivamente; la resistencia del OCT es, de hecho, la más importante de las contribuciones a la resistencia en la celda unidad con diferencia.

Hay que considerar, además, que para un portador que emerge en el OCT (ver figuras 3.9 y 3.10) en una posición  $(x, y)$  existen “dos caminos alternativos”, y por tanto conectados en paralelo, que podría seguir para alcanzar el bus: (1) a través del OCT en dirección X hasta el dedo más próximo y después en dirección Y a lo largo de éste, o (2) en dirección paralela al eje Y por el OCT. La resistencia asociada al camino (1) será  $R_1^* + R_F$ , mientras que para (2) será  $R_2$ . De este modo, las ecs.(3.22a) y (3.22b) se pueden expresar, respectivamente, como:

$$R_U \simeq R_O = \left[ \frac{1}{R_1 + R_F} + \frac{1}{R_2} \right]^{-1} = \left[ \frac{R_2 \cdot (R_1 + R_F)}{R_2 + R_1 + R_F} \right] \quad (3.23a)$$

$$R'_U \simeq R'_O = \left[ \frac{1}{R'_1 + R_F} + \frac{1}{R'_2} \right]^{-1} = \left[ \frac{R'_2 \cdot (R'_1 + R_F)}{R'_2 + R'_1 + R_F} \right] \quad (3.23b)$$

donde

- $R_F$  es la resistencia asociada a la fracción de dedo metálico incluida dentro de la celda unidad,
- $R_1$  se define como la resistencia equivalente de dos resistencias  $R_1^*$  conectadas en paralelo (ver figura 3.10), que representan los dos caminos

independientes situados a cada lado del dedo en la  $CU$ , siendo  $R_1^*$  la resistencia que ven los portadores cuando la trayectoria que siguen en promedio por el OCT hasta alcanzar el dedo metálico es paralela a la dirección del eje X (figura 3.9).

- $R_2$  está definida como la resistencia asociada al OCT en la  $CU$  para los portadores de corriente cuya trayectoria sigue en promedio una dirección perpendicular al bus, en la dirección del eje Y, como se ve en la figura 3.9.
- $R_1^*$ ,  $R_1'$  y  $R_2'$  se definen en la  $CU'$  de la misma manera que en la  $CU$  se definen  $R_1^*$ ,  $R_1$  y  $R_2$ , respectivamente.

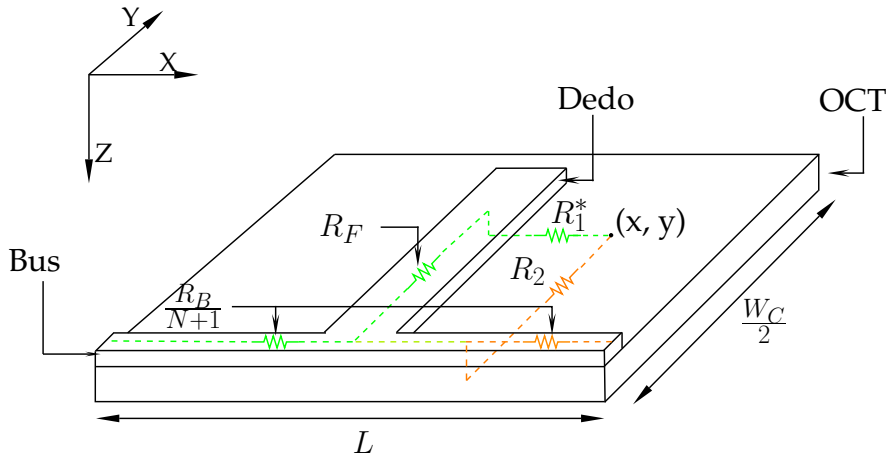


Figura 3.9: Celda unidad interior,  $CU$ . Se muestran los dos posibles caminos que podría tomar un portador toda vez que alcance el punto  $(x, y)$  en el OCT. Camino 1 (en verde): el portador alcanza primero el dedo metálico y después se desplaza por éste hasta el bus. Camino 2 (en naranja): el portador se dirige directamente al bus a través del OCT.

La resistencia  $R_F$  vendrá dada por el promedio de la función  $R_F(y) = \frac{\rho_M \cdot y}{d_M \cdot W_F}$  (la resistencia de un “cable” de resistividad  $\rho_M$ , longitud  $y$ , espesor  $d_M$  y anchura  $W_F$ ) dentro de la celda unidad, que corresponde a la resistencia

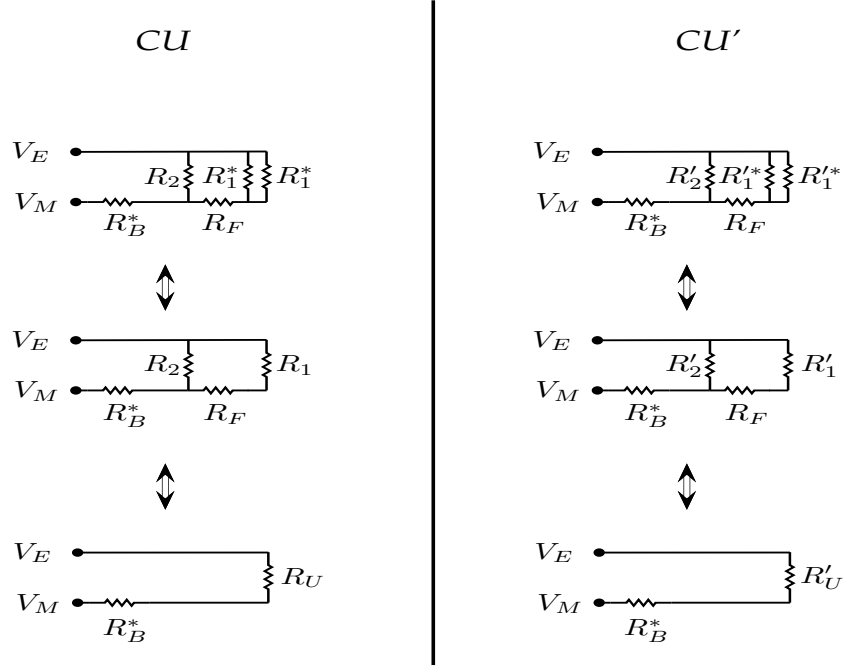


Figura 3.10: Circuito equivalente para los dos posibles caminos de la corriente (ver figura 3.9) en la celda unidad interior,  $CU$ , y exterior,  $CU'$ .

que ve un portador medio que se encuentra en un punto  $(x, y)$  dentro del dedo. Por tanto

$$R_F = \overline{R_F}(y) = \frac{1}{\frac{L_F}{2}} \int_0^{\frac{L_F}{2}} \frac{\rho_M y}{d_M W_F} dy = \frac{\rho_M L_F}{4 d_M W_F} \quad (3.24)$$

Por otra parte, la resistancia asociada al OCT en dirección paralela al bus dentro de  $CU$  vendrá dada por

$$R_1^* = \overline{R_1^*}(x) = \frac{1}{\frac{L}{2}} \int_0^{\frac{L}{2}} \frac{\rho_O x}{d_O \frac{W_C}{2}} dx = \frac{\rho_O L}{2 d_O W_C} \quad (3.25)$$

y por definición,

$$R_1 = \left[ \frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_1^*} \right]^{-1} = \frac{\rho_O L}{4 d_O W_C} = \frac{R_1^*}{2} \quad (3.26)$$

mientras que la resistencia asociada al OCT en dirección perpendicular al bus será

$$R_2 = \overline{R_2}(y) = \frac{1}{\frac{W_C}{2}} \int_0^{\frac{W_C}{2}} \frac{\rho_O y}{d_O L} dy = \frac{\rho_O W_C}{4 d_O L} \quad (3.27)$$

De manera similar, en  $CU'$  tendremos que

$$R_1^* = \overline{R_1^*}(x) = \frac{1}{\frac{L}{2} - a} \int_0^{\frac{L}{2} - a} \frac{\rho_O x}{d_O \frac{W_C}{2}} dx = \frac{\rho_O (\frac{L}{2} - a)}{d_O W_C} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} R_1' &= \left[ \frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_1} \right]^{-1} = \left[ \frac{2 d_O W_C}{\rho_O L} + \frac{d_O W_C}{\rho_O (\frac{L}{2} - a)} \right]^{-1} \\ &= \left[ \frac{2 d_O W_C}{\rho_O L} \left( 1 + \frac{L}{2(\frac{L}{2} - a)} \right) \right]^{-1} \\ &= \frac{\rho_O L}{4 d_O W_C} \cdot \frac{1 - 2\frac{a}{L}}{1 - \frac{a}{L}} \left( g_1 = \frac{1 - 2\frac{a}{L}}{1 - \frac{a}{L}} \right) \equiv g_1 \cdot R_1^* \end{aligned} \quad (3.29)$$

y

$$R_2' = \overline{R_2'}(y) = \frac{1}{\frac{W_C}{2}} \int_0^{\frac{W_C}{2}} \frac{\rho_O y}{d_O (L - a)} dy = \frac{\rho_O W_C}{4 d_O (L - a)} \left( g_2 = \frac{1}{1 - \frac{a}{L}} \right) \equiv g_2 \cdot R_2 \quad (3.30)$$

En las expresiones anteriores,  $\rho$  representa resistividad,  $d$  espesor,  $L$  longitud y  $W$  anchura. Los subíndices  $B$ ,  $F$ ,  $M$  y  $O$  representan magnitudes correspondientes al bus, dedo, metal y OCT, respectivamente.  $W_C$  se define como la anchura (y longitud cuando es cuadrada) de la célula (ver figura 3.1).

De este modo, las ecuaciones (3.24) a (3.30) dejan completamente definidas algebraicamente  $R_U$  y  $R_U'$ , con ellas  $R_U^*$  según la ecuación (3.21), y por tanto el primer término de nuestra definición de la resistencia serie (ecuación 3.20)



**Resistencia asociada a los  $(N + 1)$  tramos del bus ( $R_B^*$ ).** Resta ahora por determinar el otro término de la resistencia serie,  $R_S$ , de acuerdo a la ecuación (3.20). En el apéndice B se demuestra con detalle que si la asociación en paralelo de los  $(N + 1)$  tramos en que se divide el bus es  $\hat{R}_B$ , entonces la función que define  $R_B^*$  viene dada por la expresión:

$$R_B^* = A\hat{R}_B + B, \quad (3.31)$$

donde

$$A = 1 - 4 \cdot \frac{L_F}{W_B} \quad (3.32)$$

$$B = R_{B0} = \rho_M \frac{L_B}{d_M L_F} \quad (3.33)$$

$$\hat{R}_B = \frac{R_B}{2M^2 S_B} \quad (3.34)$$

$$R_B = \frac{\rho_M L_B}{d_M W_B} \quad (3.35)$$

$$M = N + 1 \quad (3.36)$$

siendo  $L_B$  y  $W_B$  la longitud y anchura del bus, respectivamente,  $L_F$  la longitud de un dedo,  $\rho_M$  y  $d_M$  la resistividad y espesor del metal, respectivamente, y  $S_B$  una función de  $N$  tal que

$$S_B(N) = \begin{cases} \frac{2}{M^2} + \sum_{n=1}^{\frac{M-2}{2}} \frac{1}{n(M-n)} & \text{si } N \text{ es impar} \\ \sum_{n=1}^{\frac{M-1}{2}} \frac{1}{n(M-n)} & \text{si } N \text{ es par} \end{cases} \quad (3.37)$$

Con lo que el segundo término que entra en nuestra definición de la resistencia serie (ecuación 3.20) queda también perfectamente concretado de forma algebraica. A continuación comentamos algunas aproximaciones asumidas en el cálculo (subsección 3.3.2), y presentamos una discusión sobre la inclusión de los mecanismos de colección transversal (subsección 3.3.3).

### 3.3.2. Aproximaciones

En un sentido estricto, algunas de las expresiones obtenidas en la subsección 3.3.1 deberían ser tomadas más bien como cotas inferiores o superiores y no como ecuaciones exactas, puesto que hemos realizado determinadas simplificaciones que explicaremos a continuación.

**Longitud de los dedos.** Como puede verse en las figuras 3.8 y 3.9, la longitud de los dedos es ligeramente inferior que la anchura de las células,  $L_F < W_C$ . En principio hemos supuesto que la distancia que los portadores recorren en el OCT si toman el camino (1) paralelo al bus es igual para todos. Sin embargo, aquellos que emergen en un punto  $(x, y' > \frac{L_F}{2})$  recorren en principio una “distancia” eléctrica (es decir, experimentan una resistencia) ligeramente superior a la que hemos considerado. En otras palabras, hemos subestimado los valores de  $R_1^*$  y  $R_1'^*$ , y en consecuencia los de  $R_1$  y  $R_1'$ , por lo que debe tenerse en cuenta que las igualdades (3.25), (3.26), (3.28) y (3.29) deberían sustituirse, respectivamente, por

$$R_1^* \gtrsim \frac{\rho_O L}{2 d_O W_C}, \quad (3.38)$$

$$R_1 = \left[ \frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_1'^*} \right]^{-1} \gtrsim \frac{\rho_O L}{4 d_O W_C} = \frac{R_1^*}{2}, \quad (3.39)$$

$$R_1'^* \gtrsim \frac{\rho_O (\frac{L}{2} - a)}{d_O W_C}, \quad (3.40)$$

y

$$R_1' = \left[ \frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_1'^*} \right]^{-1} \gtrsim \frac{\rho_O L}{4 d_O W_C} \cdot \frac{1 - 2\frac{a}{L}}{1 - \frac{a}{L}} \equiv g_1 \cdot R_1 \quad (3.41)$$

**Anchura del bus.** Los extremos del bus son dos isletas de anchura mayor que  $W_B$  (como puede verse en las figuras 3.6 ó 3.8), sobre las que se posan las puntas de medida con el objeto de proyectar la mínima sombra posible sobre la célula. Teniendo esto en cuenta puede verse que la expresión (3.30)

sobreestima el valor de  $R'_2$ , puesto que en las celdas  $CU'$  la máxima distancia que puede recorrer un portador es ligeramente inferior que  $\frac{W_C}{2}$ , y entonces

$$R'_2 \lesssim \frac{\rho_O W_C}{4 d_O (L - a)} \equiv g_2 \cdot R_2 \quad (3.42)$$

También la ecuación (3.34) sobreestima el valor de  $\hat{R}_B$ , porque el canal que encuentran los portadores cuando llegan a las isletas tiene una anchura mayor que  $W_B$  y por tanto encuentran una resistencia ligeramente menor, de manera que

$$\hat{R}_B \lesssim \frac{R_B}{2M^2 S_B} \quad (3.43)$$

### 3.3.3. Consideración de los MCT en el modelo de $R_S$

Hasta ahora, por claridad, se ha omitido en el modelo de la  $R_S$  toda consideración a los mecanismos de colección transversal (MCT). Pero los resultados experimentales demuestran que las predicciones del modelo no son lo bastante buenas si los MCT no son tenidos en cuenta, como se verá en la subsección 3.4.3.

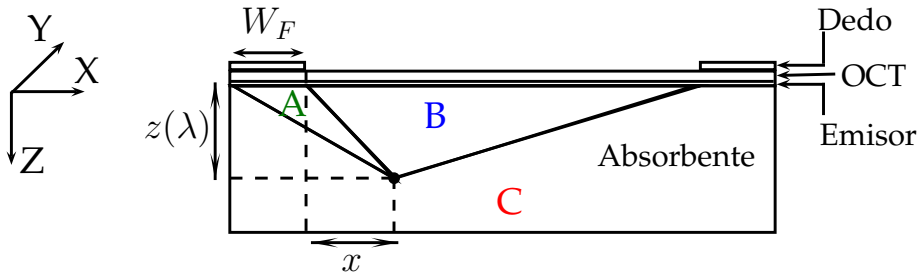
La consideración de los mecanismos de colección transversal induce a esperar una mayor eficiencia de colección de los portadores, lo que debe dar lugar a una resistencia serie menor de lo esperado. Esto hace que la predicción de las diferentes magnitudes fotovoltaicas mediante el modelo propuesto para  $R_S$  se vea también afectada.

Si tenemos en cuenta la discusión sobre los mecanismos de colección transversal de la sección 3.2, podemos definir básicamente tres regiones dentro del absorbente (figura 3.11) que eventualmente puede recorrer cualquier  $e^-$  creado en un punto  $(x, y, z(\lambda))$  de la célula:

**Región A.** Definida como la región que incluye todas las trayectorias que comienzan en el punto  $(x, y, z)$  y finalizan justo por debajo del contacto metálico. Los electrones alcanzan la unión p-n a través de esta región únicamente mediante *difusión* y, por tanto, ninguno de ellos contribuye en gran medida a la resistencia serie.

**Región B.** Aquella que comprende las trayectorias de los portadores que alcanzan la unión p–n y emergen al OCT en algún punto  $(x', y', 0) = (x \pm \Delta x, y \pm \Delta y, 0)$  dentro de la zona no sombreada por la rejilla metálica. Los  $e^-$  en este caso recorren el absorbente por *difusión* y más tarde el OCT de forma transversal por *arrastre* hasta la región justo por debajo del contacto metálico, y contribuyen a  $R_S$  básicamente en el tramo que discurre por el OCT.

**Región C.** Es la región que abarca las trayectorias restantes, aquellas que no alcanzan la unión p–n. En principio, los portadores que siguen alguna trayectoria dentro de esta región no contribuyen ni a la corriente ni a la resistencia.



*Figura 3.11:* Se muestran las tres regiones que pueden definirse (ver texto) cuando se crea un portador en un punto  $(x, y, z(\lambda))$ . Aunque se trata de una representación bidimensional, dichas regiones deberían verse como “cuñas cónicas” que se extienden a lo ancho de la célula (en la dirección del eje Y).

La probabilidad de colección para cada portador depende, por una parte, de la profundidad  $z(\lambda)$  a la que fue generado el par  $e^- - h^+$ , y por otra, de la distancia  $x$  que separa el punto en que fue creado del borde del dedo más próximo (o del bus), tal como vimos en la sección 3.2. Por tanto, se podría calcular la contribución de cada portador a la resistencia serie mediante cierta integral que tuviera en cuenta primero la probabilidad para cada portador de recorrer alguno de los posibles caminos en la región A o B hasta el OCT y después su contribución a la resistencia en función de la distancia del OCT que tuviera que recorrer una vez alcanzado éste. Dichos cálculos quedaban fuera de los objetivos de esta tesis, por ello introducimos en su lugar un

factor empírico cuyo valor podría determinarse comparando las predicciones del modelo con los valores experimentales de  $R_S$ .

Pues bien, sean  $\forall j, k, l \in \mathbb{R}_{[0,1]}$ , tales que  $j + k + l = 1$ , tres fracciones definidas para cada portador fotogenerado en un punto  $(x, y, z)$ , como la probabilidad de:  $(j)$  alcanzar la unión p-n en algún punto por debajo del contacto metálico, a través de la región **A**;  $(k)$  emerger en algún punto justo por debajo del OCT a través de la región **B**; y  $(l)$  recombinarse en algún punto de la región **C** dentro del absorbente.

Podemos suponer, en primera aproximación, que las magnitudes  $R_1^*$  y  $R_2$  dependen linealmente de la probabilidad  $k^8$ , de manera que las ecs. (3.25) y (3.27) deberían ser expresadas, respectivamente, como

$$R_1^* = k \cdot \frac{\rho_O L}{2 d_O W_C} \quad (3.44a)$$

$$R_2 = k \cdot \frac{\rho_O W_C}{4 d_O L} \quad (3.44b)$$

Puesto que  $R_F$  y  $R_B^*(N)$ , o mejor  $\hat{R}_B(N)$  (ver apéndice B), son independientes del camino que toman los portadores en el absorbente, estas consideraciones no implican ninguna modificación en sus expresiones.

Ahora bien, el valor de  $k$  podría ser deducido bien mediante consideraciones teóricas determinando la probabilidad en función del punto en el que son creados los portadores, el punto en el que emergen, la longitud de penetración de la radiación incidente, etc; o bien ser determinada de forma empírica, como haremos en la subsección 3.4.3, comparando los valores de  $R_S$  calculados a partir del modelo con los valores experimentales.

Para finalizar esta sección 3.3 presentamos en la tabla 3.5 un resumen de las ecuaciones del modelo desarrollado (subsección 3.3.1), incluyendo todas las aproximaciones y correcciones consideradas (subsecciones 3.3.2 y 3.3.3).

---

<sup>8</sup>Los portadores que tengan una mayor probabilidad de alcanzar el OCT por la región B contribuirán con una resistencia mayor debido a su paso a través del OCT. Si la probabilidad  $k$  es menor, entonces la resistencia será menor. Por otra parte, cuanto mayor sea  $j$ , menor serán también  $R_1^*$  y  $R_2$  puesto que los portadores en ese caso sólo son transportados por difusión.

$R_S = R_U^* + R_B^*$	$R_U^* = \frac{R_U \cdot R'_u}{2(N-2)R'_u + 4R_U}$	$R_U = \left[ \frac{R_2 \cdot (R_1 + R_F)}{R_2 + R_1 + R_F} \right]$	$R_1 \gtrsim \frac{R_1^*}{2}$ $R_2 = k \cdot \frac{\rho_O W_C}{4d_O L}$ $R_F = \frac{\rho_M L_F}{4d_M W_F}$	$R_1^* \gtrsim k \cdot \frac{\rho_O L}{2d_O W_C}$
		$R'_U = \left[ \frac{R'_2 \cdot (R'_1 + R_F)}{R'_2 + R'_1 + R_F} \right]$	$R'_1 \gtrsim g_1 \cdot R_1$ $R'_2 \lesssim g_2 \cdot R_2$	$g_1 = \frac{1-2\frac{a}{L}}{1-\frac{a}{L}}$ $g_2 = \frac{1}{1-\frac{a}{L}}$
	$R_B^* = A \cdot \hat{R}_B + B$	$\hat{R}_B \lesssim \frac{R_B}{2M^2 S_B}$ $A = 1 - 4\frac{L_F}{W_B}$	$R_B = \frac{\rho_M L_B}{d_M W_B}$ $M = N + 1$	
		$B = R_{B0} = \rho_M \cdot \frac{L_B}{d_M L_F}$	$S_B = \begin{cases} \frac{2}{M^2} + \sum_{n=1}^{M-2} \frac{1}{n(M-n)} & N \text{ impar} \\ \sum_{n=1}^{M-1} \frac{1}{n(M-n)} & N \text{ par} \end{cases}$	

Tabla 3.5: Conjunto de ecuaciones de la resistencia serie de una célula de heterounión de silicio según el modelo propuesto.

### 3.3.4. Análisis de sensibilidad

Existen dos objetivos principales por los que desarrollamos el modelo anterior: (a) entender los mecanismos de transporte y resistencia en las células de SHJ, y (b) encontrar los parámetros óptimos para el contacto frontal de nuestras células de SHJ.

En las figuras 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15 se muestra un análisis de sensibilidad del modelo, con la predicción de las magnitudes fotovoltaicas más significativas ( $R_S$ ,  $FF$  y  $\eta$ ) para diferentes valores de ciertos parámetros relacionados con el contacto frontal, en función del número de dedos. El número de dedos está íntimamente relacionado con el factor de sombreado,  $F_S$ , por lo que en todos los gráficos aparecen ambas magnitudes como eje de abscisas. En la bibliografía, se consideran factores de sombreado óptimos aquellos por debajo de un 6 % (Plagwitz et al., 2004; Stem y Cid, 2004; Schmiga et al., 2006).

Por simplicidad, en el análisis tomamos un valor constante para la anchura de los dedos,  $W_F = 0.1$  mm (el valor mínimo que fuimos capaces de obtener experimentalmente mediante evaporación térmica). En principio, se pueden obtener líneas de anchura mucho menor mediante otras técnicas de depósito como la serigrafía, fotolitografía o pulverización catódica; por ejemplo, Plagwitz et al. (2004) obtienen líneas de  $60 \mu\text{m}$  depositadas mediante evaporación por haz de electrones, mientras que en el IMEC (2012) consiguen valores de  $64 \mu\text{m}$ , obtenidos mediante serigrafía en células PERC de 20.04 % de eficiencia. Estas técnicas además pueden añadir mejoras adicionales en la homogeneidad o la relación de aspecto de las líneas metálicas.

#### 3.3.4.1. Influencia de $R_{\square,O}$

Puede verse en la figura 3.12 la tendencia, según el modelo, de  $R_S$ ,  $FF$  y  $\eta$  para una serie de valores de la resistencia cuadrado del OCT,  $R_{\square,O}$ . La serie tiene como valor central  $120 \Omega/\square$  (el valor mínimo obtenido en nuestro laboratorio durante el desarrollo del presente trabajo en láminas de AZO de 80 nm de espesor depositadas por pulverización catódica; ver subsección 3.4.1) y llega hasta un valor mínimo de  $25 \Omega/\square$ , que fue obtenido para una lámina de 85 nm de AZO depositada mediante PLD por Suzuki et al. (2008).

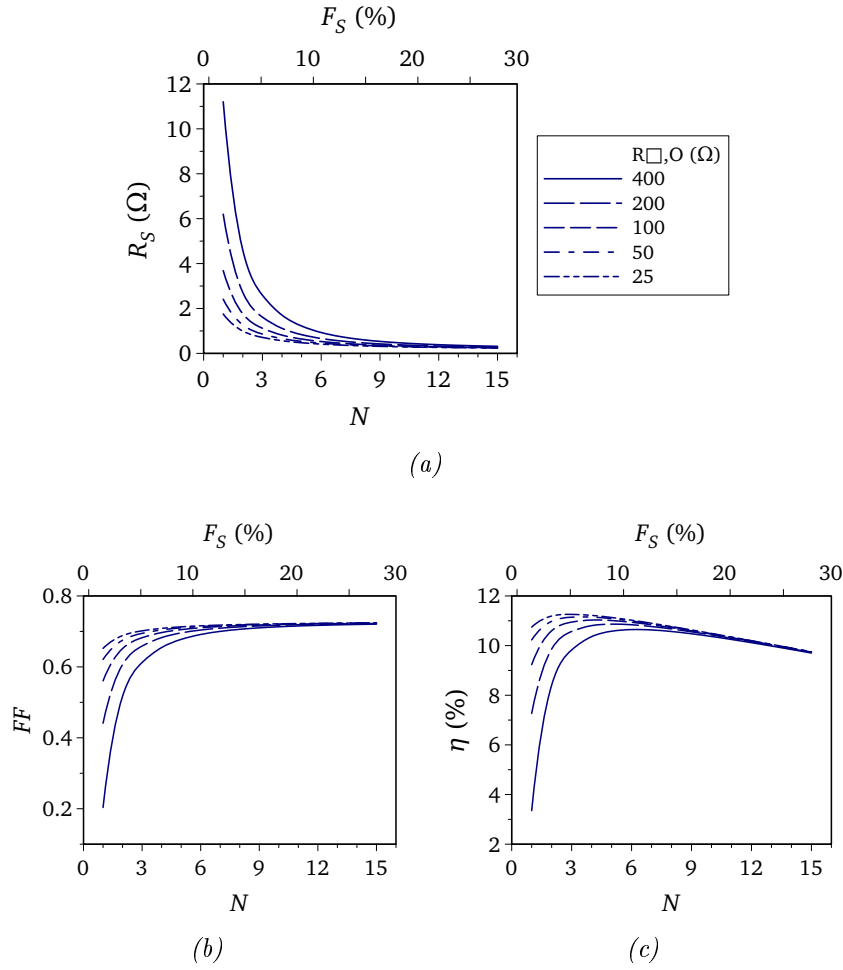


Figura 3.12: Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto de la resistencia cuadrado del OCT,  $R_{\square,O}$ . En nuestras células,  $R_{\square,O} \sim 120 \Omega$ .

Se observa en la figura 3.12a que según  $R_{\square,O}$  disminuye, la resistencia serie tiende al valor asintótico incluso para factores muy bajos del sombreado (o del número de dedos). Y lo mismo ocurre con el factor de forma (figura 3.12b). El aplanado de las curvas de  $R_S$  y  $\eta$  cuando  $R_{\square,O}$  disminuye, se debe a que la mayor distancia que deben recorrer los portadores por el OCT, cuando el número de dedos es menor, deja de ser significativa.

Además, como las células poco tupidas presentan una corriente de cortocircuito más elevada, una resistencia de OCT más baja implica obviamente



un aumento de la eficiencia (figura 3.12c), así como un desplazamiento del máximo de la eficiencia hacia valores menores de  $N$  y  $F_S$ .

Por tanto, pudimos deducir a partir del análisis anterior que, dado el valor de la resistencia cuadro de nuestro OCT, el valor idóneo del factor de sombreado para nuestras células era  $F_S \sim 8.7\%$  ( $N = 3$  dedos).

#### 3.3.4.2. Variación de $\rho_M$

En la figura 3.13 se puede ver cómo influye la resistividad,  $\rho_M$ , del metal utilizado (en nuestro caso una bicapa de Ti y Ag) sobre el comportamiento de las células según el presente modelo.

La resistividad de esta bicapa fue calculada a partir de la medida con cuatro puntas de la resistencia del bus para varias células, dando como resultado promedio  $\rho_M = (2.7 \pm 0.1) \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Se observa en la figura 3.13a que este parámetro afecta de manera más importante a  $R_S(N)$  para los valores intermedios de  $N$  (o de  $F_S$ ). La razón es que: por un lado, para valores pequeños de  $N$  lo que prima es la resistencia del OCT y, por tanto, el que sea mayor la resistividad de unos pocos dedos no es muy relevante; y por otro, cuando el número de dedos es muy alto la mayor resistividad del metal (salvo que ésta sea realmente muy alta) se ve compensada por la multiplicación de canales de colección hacia el bus.

El comportamiento del  $FF$  con  $\rho_M$ , fuertemente influenciado por  $R_S$ , es paralelo al de éste, disminuyendo notablemente cuando  $R_S$  disminuye.

En el caso de la eficiencia, la diferente flexión de las curvas anteriores se traduce en un incremento, y un desplazamiento hacia factores de sombreado menores, de su valor máximo cuando  $\rho_M$  disminuye.

Para el valor de  $\rho_M$  de nuestra bicapa, pudimos predecir con el modelo de  $R_S$  que los mejores dispositivos debían tener un  $F_S \sim 9.9\%$  ( $N = 4$  dedos).

#### 3.3.4.3. Efecto de $d_M$

Se puede apreciar en la figura 3.14 que el efecto de  $d_M$  es completamente simétrico al de la resistividad de la bicapa, ya que un incremento del primero (de la sección del “cable”) es equivalente a una disminución de la segunda.

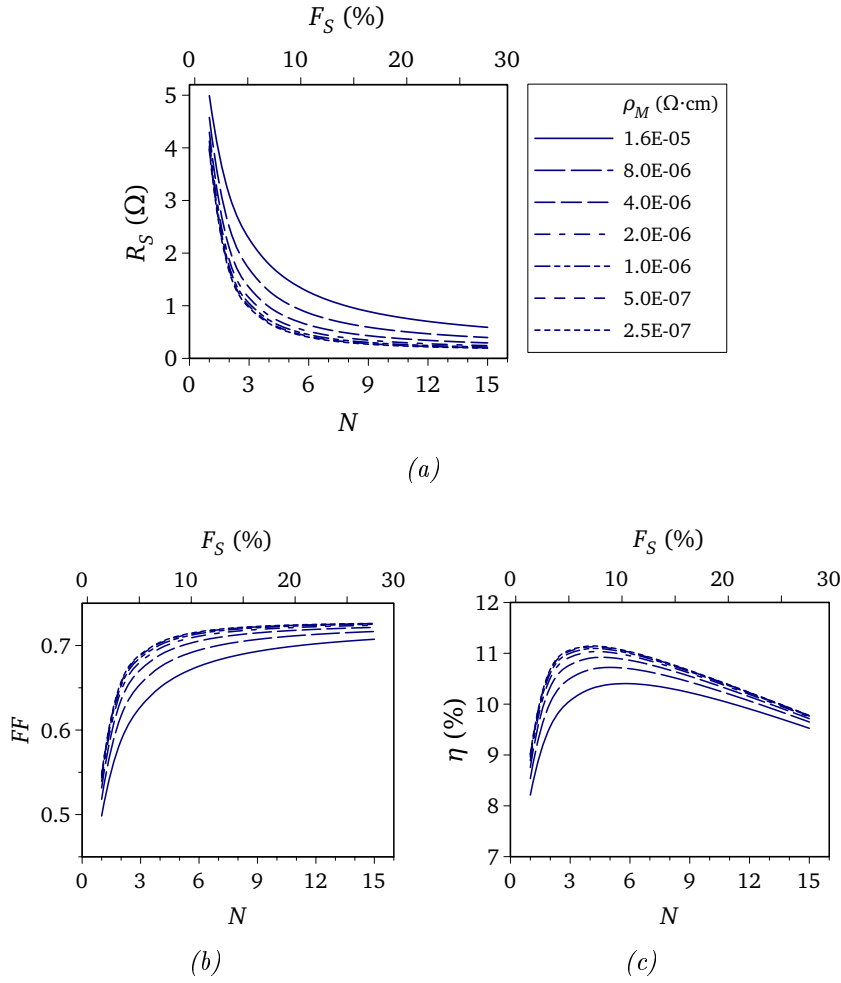


Figura 3.13: Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto de la resistividad del metal,  $\rho_M$ . En nuestras células  $\rho_M \sim 2.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Los valores de  $d_M$  utilizados en este análisis fueron elegidos tomando como valor central el espesor utilizado en nuestras células (alrededor de 200 nm de bicapa metálica; en particular,  $\sim 20$  nm de Ti y  $\sim 150$  nm de Ag), que había sido optimizado a partir de las medidas de TLM que se muestran en la subsección 3.4.2.

Puede observarse que, aunque existe una mejora sustancial en cualquiera de las magnitudes representadas cuando  $d_M$  crece desde los valores más bajos, la mejora no es tan acusada a partir de los 200 nm, precisamente. De todas formas, el valor mencionado de  $d_M$  no fue elegido a partir de este análisis

teórico, sino derivado de un proceso experimental de prueba y error, dentro del intervalo de espesores que es posible depositar térmicamente mediante un solo proceso de evaporación. El modelo muestra que no fue una mala elección, aunque son mejores los resultados que se pueden obtener en la industria, mediante procesos de depósito más eficientes que pueden elevar  $d_M$  en un orden de magnitud.

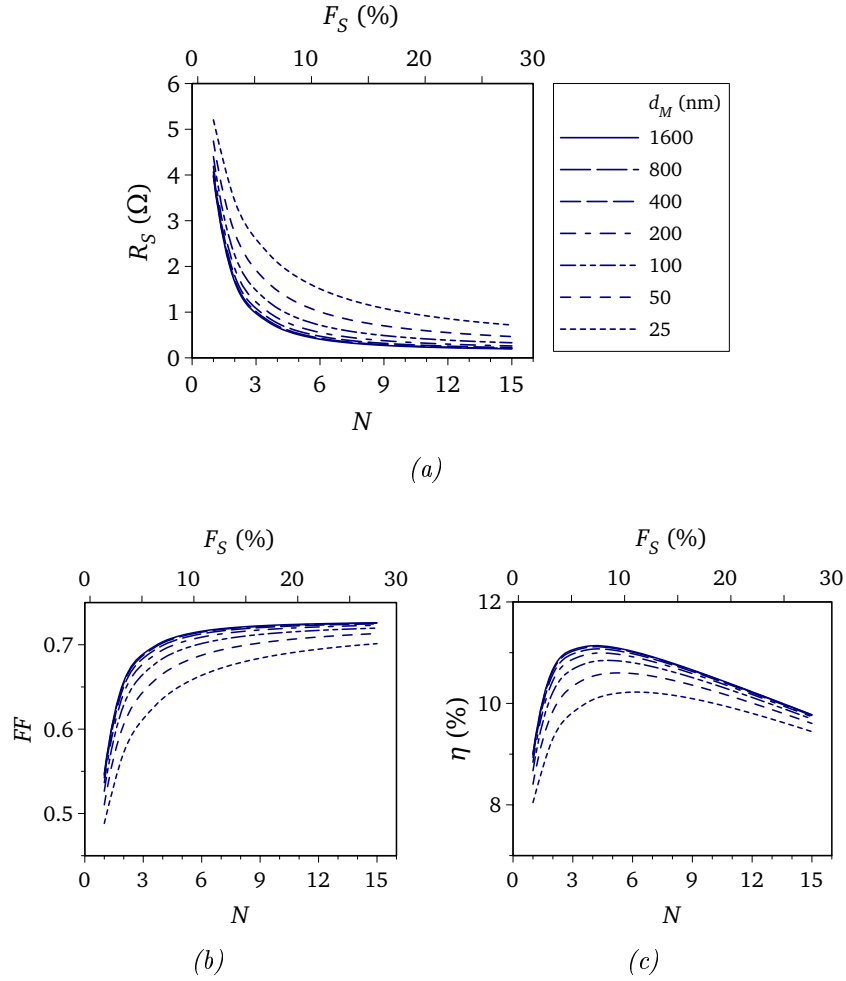


Figura 3.14: Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto del espesor del metal,  $d_M$ . En nuestras células  $d_M \sim 200$  nm.

Se podría pensar que un aumento de  $d_M$  supone un incremento de  $F_S$ . Sin embargo, en el modelo se supone que cuando aumenta el espesor del metal sólo cambia la relación de aspecto de los contactos, es decir, no aumenta su

anchura, solamente la altura, por lo que  $F_S$  se mantiene constante cuando aumenta  $d_M$ .

#### 3.3.4.4. Variación de $W_B$

La anchura del bus tiene una influencia menor sobre las diferentes magnitudes analizadas. Se puede ver en la figura 3.15 que incluso para variaciones tan extremas como las que se muestran (entre 0.05 y 0.32 cm) los cambios son mínimos, tanto en  $R_S$  como en  $FF$  y  $\eta$ . En principio, la resistencia con la que contribuye el bus es más importante que las demás contribuciones cuando la rejilla es poco tupida, mientras que para factores de sombreado elevados el efecto del bus se encuentra enmascarado, y por esto no se aprecian grandes cambios por mucho que aumente el valor de  $W_B$ .

No obstante, se puede observar que el valor utilizado en nuestras células,  $W_B = 0.04$  cm, es precisamente un valor umbral, a partir del cual las diferentes magnitudes no cambian prácticamente nada. De manera que, aunque los valores más altos producen una ligera mejora, no es necesario utilizar buses tan anchos que, por otra parte, producen factores de sombra mayores.

#### 3.3.4.5. Influencia de los Mecanismos de Colección Transversal: variación de $k$

Puede apreciarse la similitud que existe entre el efecto producido por la variación de los parámetros  $R_{\square,O}$  y  $k$  (figuras 3.12 y 3.16, respectivamente). Las células con rejillas menos tupidas son más sensibles a las variaciones del parámetro  $k$ . Dicha constante está relacionada con la anchura de la región que contiene aquellos caminos por los que un portador alcanza el OCT a través del absorbente fuera de la región ubicada bajo la rejilla metálica (véase la subsección 3.3.3).

La introducción del parámetro  $k$  es una forma de estimar la proporción de portadores que realmente contribuyen a la resistencia serie mediante una colección transversal a través del OCT. De manera que un valor de  $k$  cercano a 1 significa que la mayoría de los portadores siguen una trayectoria dentro de la región B (véase figura 3.11) mientras que un valor cercano a 0 implica que

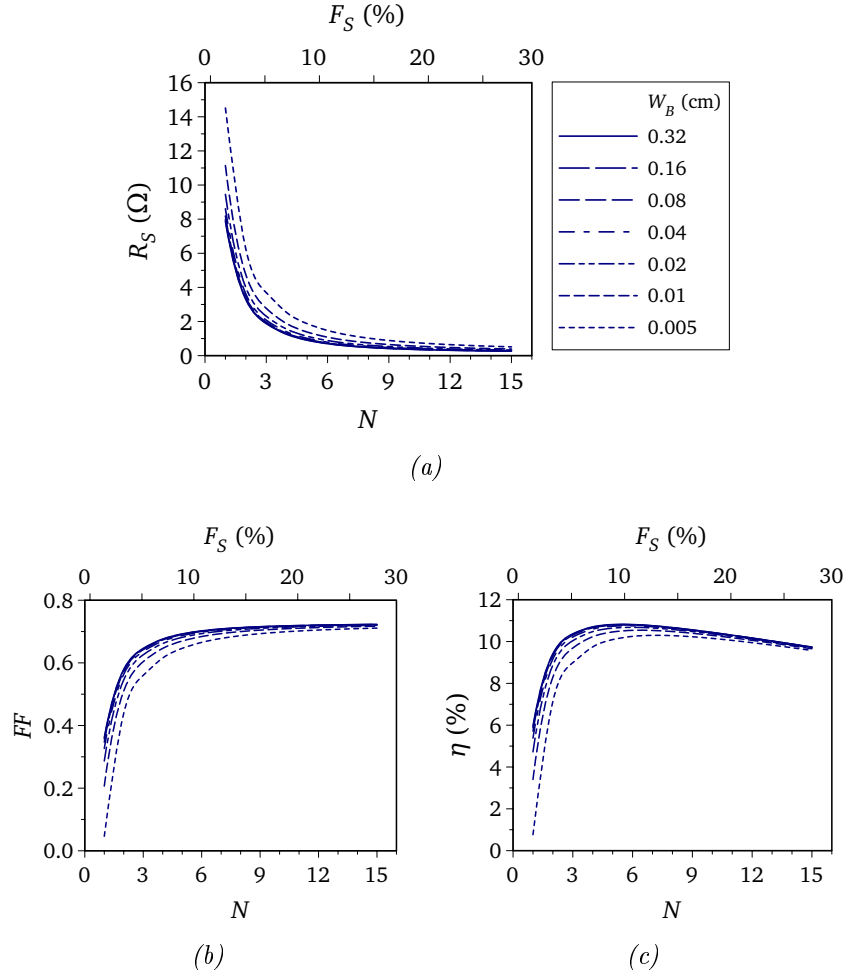


Figura 3.15: Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto de la anchura del bus,  $W_B$ . En nuestras células,  $W_B \sim 0.04$  cm.

muy pocos portadores atraviesan dicha región, y por tanto no contribuyen a la resistencia total (ya sea porque alcanzan el contacto metálico únicamente por difusión a través de la región A o porque sencillamente no lo alcanzan, desapareciendo en la región C).

Así pues, la resistencia serie puede disminuir por igual cuando la resistencia de hoja del OCT ( $R_{\square,O}$ ) disminuye, como vimos en el epígrafe 3.3.4.1 (figura 3.12a), y cuando  $k$  se aproxima a 0, es decir, cuando aumenta el número de portadores que llegan por difusión a la región que se encuentra justo debajo del contacto (a los que les es esencialmente indiferente la resistencia

del OCT, porque no lo atraviesan transversalmente sino solo longitudinalmente). En la figura 3.16a se muestra esta disminución de  $R_S$  con  $k$ . La serie representada en dicha figura está centrada en el valor  $k = 0.4$  puesto que, como se verá en la subsección 3.4.3, este es el valor que predice mejor el comportamiento de nuestras células. Esta constante  $k$  se podría determinar también de manera teórica aplicando algún método de elementos finitos. Sin embargo esta tarea se encuentra lejos de los objetivos de esta tesis y por tanto hemos elegido un método empírico para calcularla, comparando la predicción de las curvas con los datos obtenidos experimentalmente (ver figura 3.22).

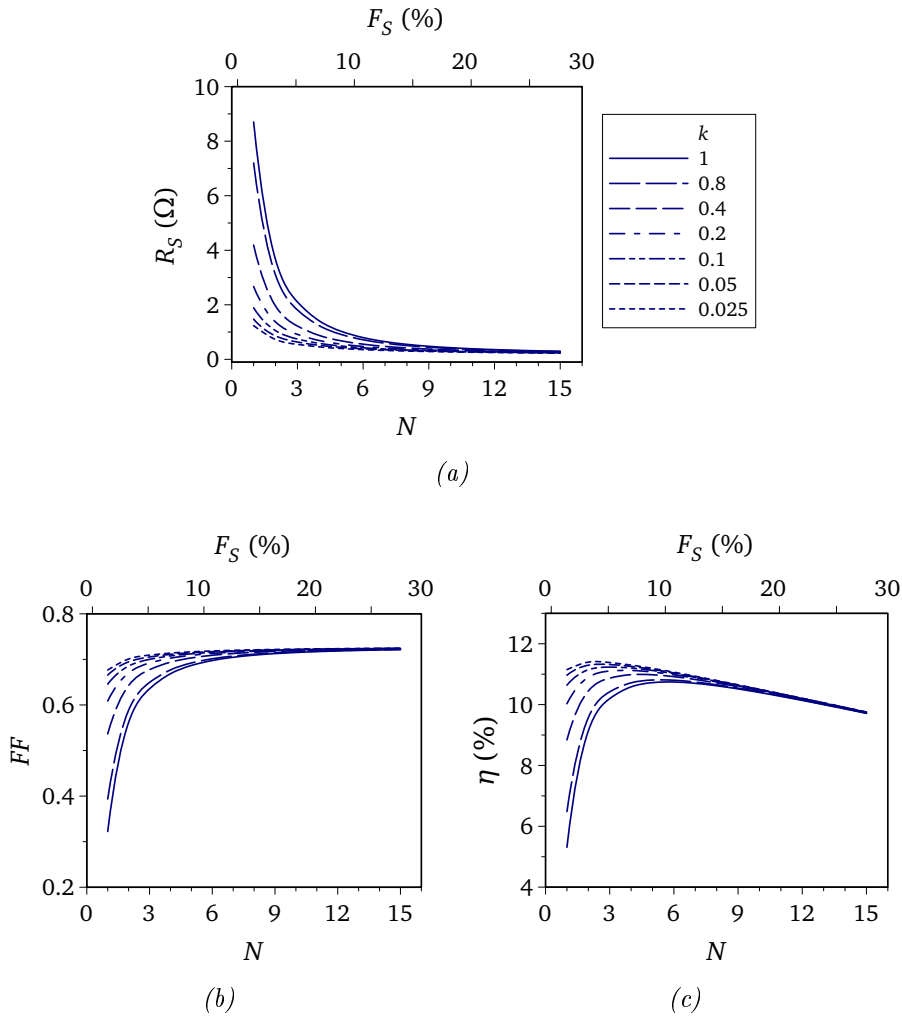


Figura 3.16: Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto del parámetro  $k$  (efecto de los mecanismos de colección transversal).

### 3.4. Optimización experimental del contacto frontal en las células de SHJ

A continuación describimos el proceso de optimización de los diferentes componentes del contacto frontal seguido en nuestras células de SHJ.

#### 3.4.1. Propiedades del óxido conductor transparente

El OCT cumple una doble función en las células de heterounión de silicio actuando simultáneamente como capa antirreflectante y como contacto frontal. El material elegido (AZO en nuestro caso) debe cumplir ciertos requisitos que pueden encontrarse en la literatura, a partir de estudios teóricos (Stangl et al., 2002; Zhao et al., 2008a) o experimentales (Schuttauf, 2011; van Sark et al., 2012).

El espesor de una lámina de AZO debe estar entre 80 y 100 nm para actuar como capa antirreflectante eficiente (van Sark et al., 2012; Schuttauf, 2011; Fonash, 2010). Por otra parte, como se explica en Schuttauf (2011), para optimizar el OCT se debe incrementar la movilidad de los electrones manteniendo una elevada transparencia. Por tanto, la densidad de portadores libres ideal es aquella que alcanza un compromiso entre una *conductividad elevada* y una *absorción de portadores libres en el NIR reducida*.

En cuanto al desarrollo de este trabajo, utilizamos dos tipos de AZO diferentes sobre nuestras células, depositados en dos sistemas distintos. En una primera etapa utilizamos un material desarrollado anteriormente por la Dra. S. Fernández en nuestro laboratorio (Fernández et al., 2011) en un sistema de pulverización catódica de MVSystems (MVS). Durante una segunda etapa optimizamos otro material, bajo la supervisión de la Dra. S. Fernández y el Ldo. J.P. González, en un sistema de Oerlikon Leybold Vacuum (OLV). Este segundo sistema permite conseguir láminas con mayor área y homogeneidad. La tabla 3.6 muestra las condiciones de depósito para los materiales desarrollados en ambos sistemas.

Sistema	$P$ (Pa)	$RFP$ (W)	$T$ (°C)
<b>MVS</b>	0.7	60	<b>100</b>
<b>OLV</b>	0.1	250	<b>100</b>
	0.1	250	<b>190</b>

Tabla 3.6: Parámetros de depósito de los diferentes materiales utilizados como OCT en este trabajo.  $P$  es la presión dentro de la cámara,  $RFP$  es la potencia aplicada al plasma y  $T$  es la temperatura.

Todas las muestras desarrolladas en el sistema MVS fueron depositadas sobre trozos de obleas de aproximadamente  $1.4 \times 1.4 \text{ cm}^2$ ; las muestras desarrolladas en el sistema OLV fueron depositadas sobre obleas circulares de 4 pulgadas de diámetro.

#### 3.4.1.1. Propiedades ópticas

La caracterización óptica de los materiales fue realizada con un espectrofotómetro *Perkin-Elmer 1050* equipado con una esfera integradora.

Como parámetros de referencia para comparar las láminas utilizamos la reflectancia hemisférica espectral,  $R_{HEM}(\lambda)$ , (véase el epígrafe 2.2.1.1), y la reflectancia hemisférica ponderada,  $R_{HEM,P}$ . Ésta última puede calcularse a partir de la anterior en cualquier intervalo  $[\lambda_0, \lambda_f]$  mediante la expresión

$$R_{HEM,P} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} R_{HEM}(\lambda) e(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} e(\lambda) d\lambda} \quad (3.45)$$

donde  $e(\lambda)$  es la irradiancia espectral. El intervalo de longitudes de onda elegido para calcular  $R_{HEM,P}$  fue la región de respuesta de nuestras células,  $[400, 1100] \text{ nm}$ . La dispersión de la reflectancia hemisférica para las láminas del sistema OLV, medida en siete puntos distintos de la superficie de la oblea, para los depósitos a 100 y 190°C es de alrededor del 3 % y del 2 %, respectivamente (tabla 3.7). Puede observarse en los espectros de la figura 3.17 que  $R_{HEM}$  es inferior, en todo el intervalo de medida, para la lámina depositada a mayor temperatura. Consecuentemente,  $R_{HEM,P}$  también es menor para ésta (cf. tabla 3.7).

El espesor de las láminas fue determinado mediante dos métodos distintos:



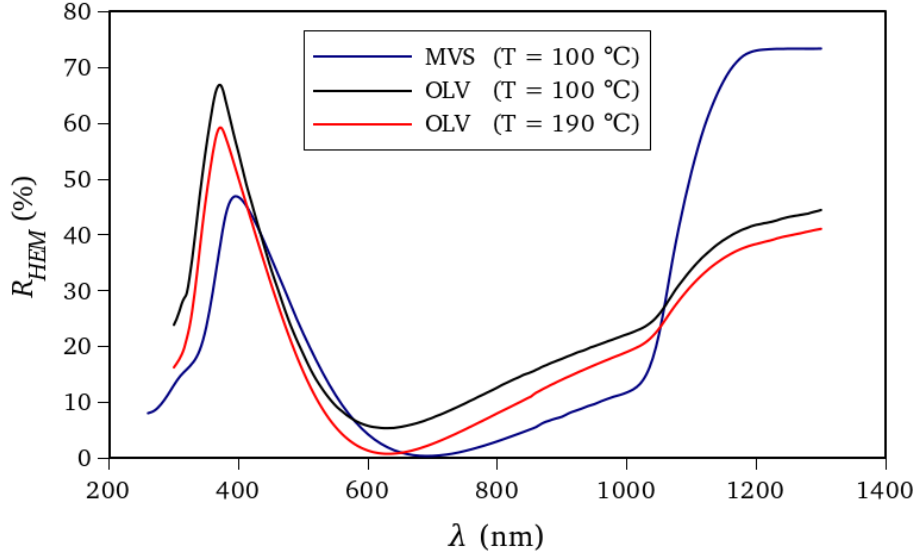


Figura 3.17: Comparación de la reflectancia hemisférica correspondiente a tres muestras típicas depositadas en sendos sistemas de depósito: MVS y OLV.

- Directo: Empleando un perfilómetro *Alpha-Step IQ Profiler*, ubicado en el ISOM-UPM, se midió directamente el espesor de una selección de muestras preparadas en las diferentes condiciones utilizadas.
- Indirecto: Partiendo de los espesores medidos en el perfilómetro se estimó el valor del índice de refracción, para la longitud de onda a la que se produce el mínimo de la reflectancia, mediante la conocida expresión

$$n \cdot d = K \cdot \frac{\lambda_0}{4} \quad (3.46)$$

donde  $n$  y  $d$  son, por supuesto, el índice de refracción y el espesor del material AR,  $\lambda_0$  es la longitud de onda en la que se produce el mínimo de la reflectancia hemisférica, y la constante  $K = 2j + 1$ ,  $\forall j \in \mathbb{N}$ , representa el orden de dicho mínimo (Heavens, 1955). Entonces, en el resto de muestras que no se pudieron llevar al perfilómetro se usaron estos valores estimados del índice de refracción para obtener, de nuevo a partir de la ec. (3.46), una estimación del espesor.

En la tabla 3.7 se muestran los valores del espesor obtenidos por ambos métodos. Se puede comprobar la similitud entre ellos. También se puede ver que, en el caso de las láminas del sistema OLV, la dispersión del espesor, como la de  $R_{HEM,P}$ , en los siete puntos medidos es más acusada para los depósitos realizados a menor temperatura (incluso podía observarse a simple vista que las láminas depositadas a 100°C presentan un gradiente de color que no presentan las de 190°C).

Sistema	$T$ (°C)	$d_{PRFL}$ (nm)	$d_{R_{HEM}}$ (nm)	$n$	$R_{HEM,P}$ (%)
MVS	100	-	$87 \pm 4$	-	$11 \pm 1$
OLV	100	$76.0 \pm 2.0$	$78 \pm 2$	1.9	$12.6 \pm 0.4$
	190	$81.3 \pm 0.3$	$81.1 \pm 0.8$	1.9	$11.7 \pm 0.2$

*Tabla 3.7:* Propiedades ópticas del OCT utilizado en las diferentes células.  $d_{PRFL}$  es el espesor de la muestra medido en el perfilómetro;  $d_{R_{HEM}}$  el espesor de la lámina determinado a partir del mínimo de  $R_{HEM}$ ;  $n$  el índice de refracción (obtenido de forma indirecta a partir de la longitud de onda del mínimo de la reflectancia hemisférica); y  $R_{HEM,P}$  la reflectancia hemisférica ponderada en el intervalo [400, 1100] nm. Los valores de dispersión de las magnitudes de la primera fila corresponden a medidas realizadas en el centro de varias muestras preparadas en las mismas condiciones; mientras que en las otras dos filas los valores de dispersión corresponden a la media aritmética de las dispersiones calculadas, para varias muestras, en hasta siete puntos de la superficie de cada una.

En el caso de las láminas del sistema MVS, no realizamos un estudio de la homogeneidad, pero podía apreciarse a simple vista una gran heterogeneidad en los depósitos. Sin embargo, las láminas depositadas sobre un área similar a la de nuestras células (1.21 cm<sup>2</sup>) no son tan heterogéneas (Barrio, 2008).

#### 3.4.1.2. Propiedades eléctricas

Utilizamos un equipo de cuatro puntas del Departamento de Física Aplicada III de la UCM (modelo *CMT-SR200N*) para medir la resistencia cuadro del material,  $R_{\square}$ , y a partir de ella calcular su resistividad,  $\rho_O$ , introduciendo el espesor correspondiente para cada muestra calculado a partir de la expresión (3.46).

Puede verse en la tabla 3.8 que la resistividad de las láminas depositadas a 100°C (tanto en MVS como en OLV) es ligeramente superior que la

correspondiente a la lámina depositada a 190°C. Ésta tiene una resistividad  $\rho_O = (9.4 \pm 0.5) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , del orden de los valores típicos publicados por otros autores (Minami, 2005; Suzuki et al., 2008; van Sark et al., 2012).

Sistema	$T$ (°C)	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	$H$	$\rho_O$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
MVS	100	$160 \pm 57$	-	$(1.4 \pm 0.8) \times 10^{-3}$
OLV	100	$143 \pm 9$	0.17	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
	190	$116 \pm 6$	0.08	$(9.4 \pm 0.5) \times 10^{-4}$

*Tabla 3.8:* Propiedades eléctricas del OCT utilizado en las diferentes células.  $T$  es la temperatura de depósito,  $R_{\square}$  la resistencia cuadro de la lámina,  $H$  determina la heterogeneidad de  $R_{\square}$  en la lámina y  $\rho_O$  es la resistividad obtenida a partir de  $R_{\square}$  y  $d_{R_{HEM}}$ .

Otro aspecto destacable es que, al igual que ocurría con el espesor, la resistividad de las láminas depositadas en el sistema MVS era mucho más heterogénea que la de las muestras del OLV. En el segundo caso, además, se hizo una evaluación de la homogeneidad para cada depósito, pudiéndose calcular un valor promedio del parámetro  $H$  de heterogeneidad definido como

$$H = \frac{\hat{R}_{\square}}{2 \cdot \bar{R}_{\square}} \quad (3.47)$$

donde  $\bar{R}_{\square}$  es el *valor promedio* de  $R_{\square}$  en los 225 puntos de cada muestra (oblas circulares con un diámetro de 4 pulgadas) en los que fue medida, y  $\hat{R}_{\square}$  es el *intervalo* de la distribución, que puede expresarse como

$$\hat{R}_{\square} = R_{\square,MAX} - R_{\square,MIN} \quad (3.48)$$

Una muestra será más homogénea cuanto más pequeño sea el parámetro  $H$ , que puede tomar valores entre 0 y 1.

#### 3.4.1.3. Propiedades estructurales

**Difracción de rayos X.** Las medidas de difracción de rayos X de la figura 3.18 fueron realizadas en un sistema comercial *Panalytical X'Pert MPD* ubicado en la Facultad de Farmacia de la UCM.

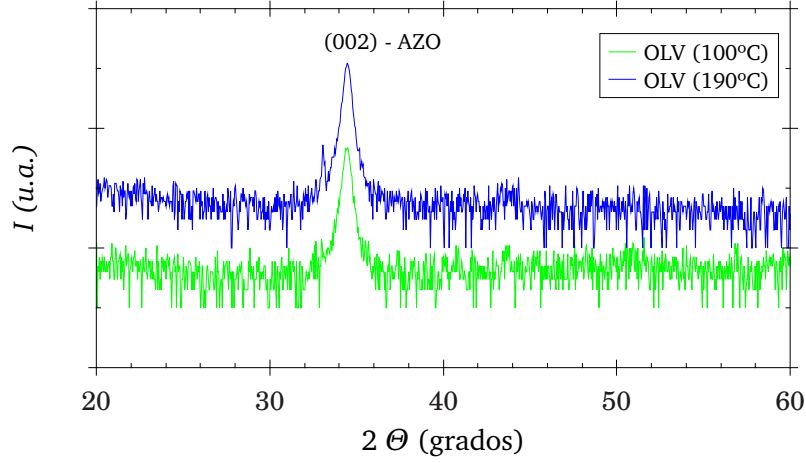


Figura 3.18: Difractogramas de las dos láminas de AZO fabricadas en el sistema OLV a 100 y 190°C.

Los difractogramas se obtuvieron en modo Bragg-Brentano a temperatura ambiente barriendo el ángulo de Bragg ( $2\theta$ ) entre 20 y 70 grados, con un paso de 0.04 grados y un tiempo de integración de 4 s. Como puede apreciarse en el difractograma comparativo de la figura 3.18, aparecen los picos de difracción para dos láminas en  $2\theta \sim 34^\circ$ , correspondientes al plano (002) del AZO. A partir de estos patrones de difracción calculamos el tamaño de grano, mediante la fórmula de Scherrer (Patterson, 1939),

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.49)$$

donde  $\tau$  es el tamaño medio de las regiones cristalinas,  $\kappa$  es un factor de forma adimensional,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es la anchura a media altura y  $\theta$  está definida por el ángulo de Bragg. La anchura a media altura del pico difractado dominante da una idea de la calidad estructural del material depositado.

Como se puede ver en la tabla 3.9, el material depositado en el sistema MVS tiene un tamaño de grano de  $\sim 20$  nm, ligeramente inferior al del material obtenido en el sistema OLV a la misma temperatura. Además, el material depositado a mayor temperatura tiene un pico difractado ligeramente más estrecho e intenso, consecuente con un tamaño de grano mayor. Parece ser que la movilidad de los portadores en el AZO policristalino no sólo está influenciada por el dopado, sino también por  $\tau$ , y cuanto mayor es éste, más elevada es la movilidad (Minami, 2005). En la bibliografía puede encontrarse un amplio abanico de valores de este parámetro, que suele estar en torno a (30, 50) nm, lo cual podría explicar la mermada movilidad de los portadores en nuestro material (véase tabla 3.8).

Sistema	T (°C)	$\beta$ (grados)	$\tau$ (nm)
MVS	100	0.43	20.2
OLV	100	0.33	25.3
	190	0.31	27.7

*Tabla 3.9:* Datos obtenidos a partir de las medidas de difracción de rayos X. El tamaño de grano ( $\tau$ ) se obtiene de forma indirecta a partir de la anchura de los picos a media altura ( $\beta$ ) mediante la fórmula de Scherrer.

**Microscopía AFM.** Para realizar estas medidas utilizamos un sistema del Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la UCM, modelo *Multimode SPM* de *Veeco-Digital Instrument*, con una punta de silicio dopado con antimonio, y operado en modo “*tapping*”. La rugosidad superficial y el tamaño de grano fueron estimados a partir de medidas en áreas de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  y  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , respectivamente. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 3.10, donde puede observarse que la muestra depositada a  $190^\circ\text{C}$  tiene una rugosidad y un tamaño de grano ligeramente menores que las depositadas a  $100^\circ\text{C}$ , lo cual podría estar relacionado de nuevo, como en las medidas de difracción de rayos X, con la resistividad ligeramente inferior de esta muestra. Puede apreciarse en la tabla mencionada y en la figura 3.19 que los tamaños de grano obtenidos son muy parecidos a los que fueron calculados a partir de los difractogramas de rayos X. Se aprecia, sin embargo, que la rugosidad de las láminas es mayor cuando son depositadas en el sistema MVS.

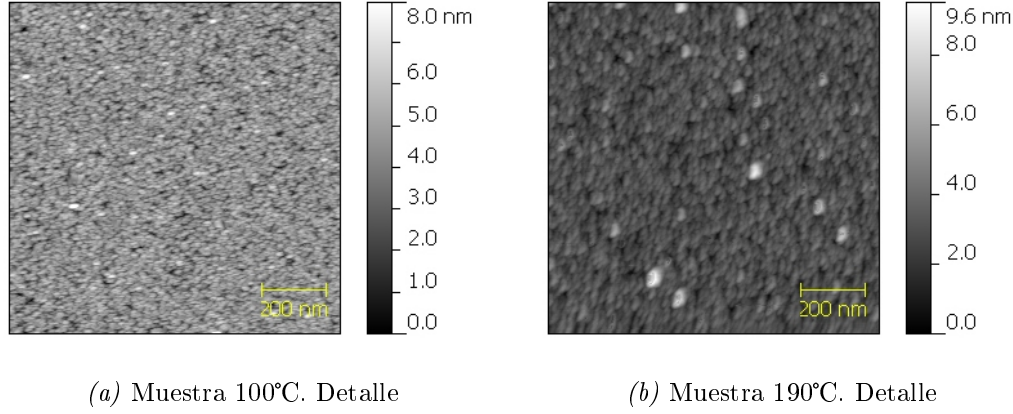


Figura 3.19: Imágenes tomadas mediante AFM de dos muestras crecidas a 100 y 190°C.

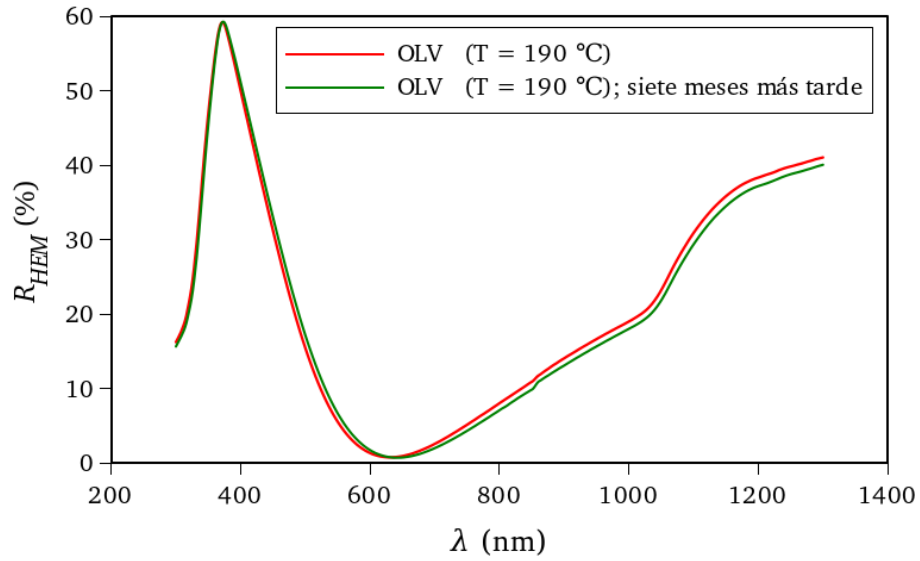
Sistema	T (°C)	Rugosidad RMS (nm)	Tamaño de grano (nm)
MVS	100	2.60	23
OLV	100	0.95	25
	190	0.87	30

Tabla 3.10: Datos obtenidos a partir de las medidas en AFM para las muestras realizadas en los sistemas de pulverización MVS y OLV.

#### 3.4.1.4. Estabilidad del material

Siete meses después del depósito de las láminas, aquellas que fueron depositadas a 100°C mostraban un grave deterioro, posiblemente provocado por el atrapamiento de vapor de agua y otras impurezas, de manera que no fue posible volver a medir sus propiedades para cuantificar la merma de las mismas. Las láminas que habían sido depositadas a 190°C no presentaban tal deterioro. Los espectros de  $R_{HEM}$  se mantuvieron prácticamente invariables, como se puede ver en el ejemplo de la figura 3.20. El valor de  $R_{HEM,P}$  para la lámina de dicho ejemplo decreció aproximadamente un 1 %.

Por tanto, atendiendo a la homogeneidad y a la estabilidad del material, concluimos que la calidad del material depositado a 190°C era ligeramente superior y por ello elegimos este material como OCT para nuestras células.



*Figura 3.20:* Espectros de reflectancia hemisférica correspondientes a una lámina de AZO, depositada a 190°C en el sistema OLV, medidos inmediatamente después de ser depositada y siete meses más tarde. Nótese la estabilidad óptica de dicho material.

### 3.4.2. Optimización de la combinación de metales

En la figura 3.21 se muestran los resultados de las medidas de TLM (véase el epígrafe 2.2.1.3) realizadas con el propósito de determinar, por una parte, el orden de magnitud de la resistencia de contacto de la interfaz metal/OCT, y por otra la combinación más apropiada de metales. Probamos dos posibles combinaciones: aluminio sobre níquel (NiAl) y plata sobre titanio (TiAg).

Las muestras estudiadas, con estructura “Metal/OCT/c-Si”, constaban de siete electrodos metálicos de área  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  separados una distancia  $L$  creciente desde 0.4 a 1.2 mm, y evaporados sobre una película de OCT depositada previamente sobre una oblea de c-Si de alta resistividad.

Generalmente, los canales de medida son aislados mediante una estructura mesa (Weimar et al., 2001; Meier y Schroder, 1984; Marlow y Das, 1982) para evitar fugas de corriente. Dado que en nuestro laboratorio no disponíamos de los equipos necesarios para aplicar un ataque de este tipo, optamos por cortar las muestras con un láser a lo largo de la línea determinada por los

bordes de los electrodos. Se midió la resistencia por el método de cuatro puntas (Gandía, 2007; Barrio, 2008; Santos, 2012), puesto que las corrientes medidas eran muy pequeñas.

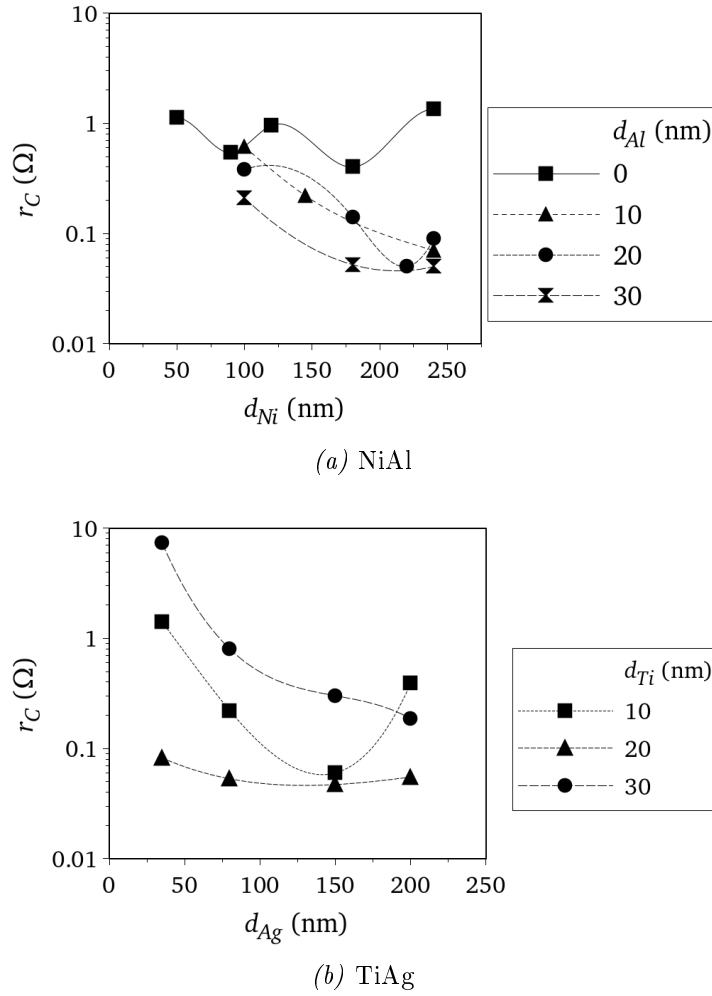


Figura 3.21: Valores de  $\rho_C$  para las bicapas de metales (a) NiAl y (b) TiAg.

En los resultados mostrados en la figura 3.21 se puede observar que, para determinados espesores de ambas combinaciones de metales, se obtiene un mínimo. Sin embargo, aunque las diferencias entre ellas son casi inapreciables, elegimos la combinación de 20 nm de Ti y 150 nm de Ag para la posterior fabricación de células de SHJ, cuya resistencia específica de contacto resultó ser  $r_C = 56 \pm 1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Las razones de elegir esta combinación fueron, por



una parte, la suave dependencia de  $r_C(d_{Ag})$  cuando  $d_{Ti} = 20$  nm; por otra, la tendencia observada en un estudio realizado por la Dra. R. Barrio (2008) en su tesis doctoral sobre células sin OCT, en el que aquellos dispositivos con un contacto de TiAg proporcionaban, generalmente, valores ligeramente superiores tanto del factor de forma como de la eficiencia en relación con los que tenían una bicapa NiAl. Como se advirtió en el epígrafe 2.2.1.3, para que los resultados de estas medidas sean fiables se deben cumplir dos condiciones: (1) que la longitud de transferencia sea mucho mayor que las dimensiones de los electrodos,  $L_T \ll Z$ , y en nuestro caso  $L_T \sim 0.09$  mm mientras que  $Z \sim 2$  mm; (2) que la distancia entre electrodos ( $d$ ) sea mayor que el espesor de la capa conductora, y en nuestras muestras  $d \in (0.4, 1.3)$  mm mientras que el espesor de los metales era del orden de  $10^2$  nm.

### 3.4.3. Estudio de la rejilla metálica

El modelo presentado en la sección 3.2 permite comprender a un nivel fundamental algunos de los procesos de transporte y colección que ocurren dentro de las células de SHJ. Por otra parte, el modelo para la resistencia serie que desarrollamos en la sección 3.3 constituye una herramienta para predecir qué parámetros influyen sobre la resistencia serie, así como para determinar las características de la rejilla metálica más adecuadas para nuestras células. En esta subsección analizaremos la bondad de ambos modelos comparándolos con los resultados experimentales, y veremos la mejora que introduce la consideración de los MCT en la predicción de los mismos.

Los datos (puntos) que aparecen en los gráficos de la figura 3.22 corresponden a dos series de células con valores diferentes de la anchura de dedos, ( $W_F = 0.15$  y  $0.37$  mm) en las que variamos el número de éstos. Las curvas (líneas) en dichos gráficos fueron obtenidas utilizando la ec. (3.20) propuesta en el citado modelo de  $R_S$  para células de SHJ. La variación de los valores de  $k$  se realizó utilizando las ecs. (3.44a) y (3.44b), que tienen en cuenta la introducción de los mecanismos de colección transversal (cf. sección 3.2) en el modelo citado.

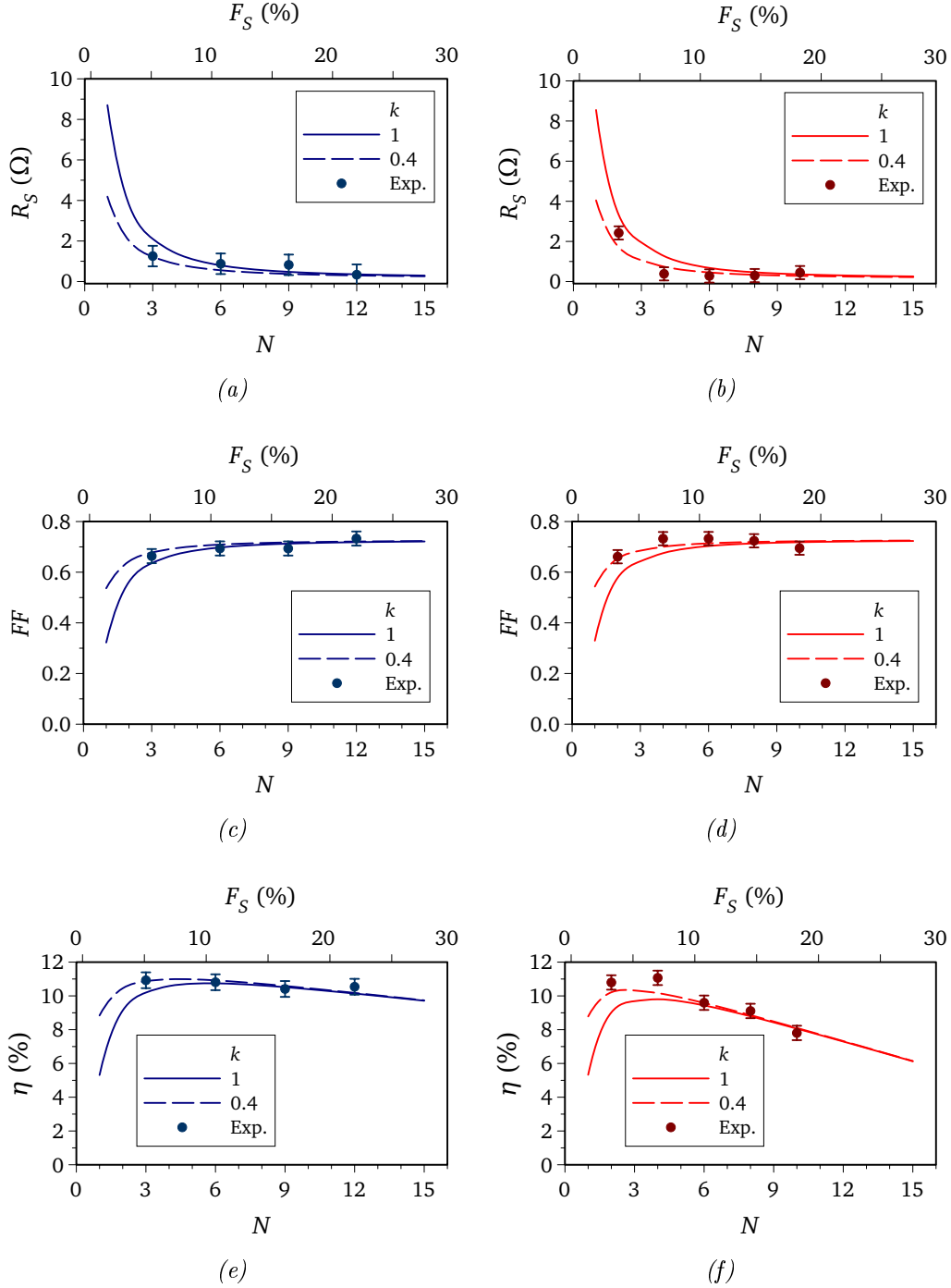


Figura 3.22: Se muestra la predicción (líneas) de  $R_S$ ,  $FF$  y  $\eta$  para diferentes valores del parámetro  $k$ , según el modelo desarrollado en la sección 3.3, junto con los resultados experimentales (puntos + barras de error) de dos grupos de células con valores diferentes de  $W_F$  (0.15 mm en azul, a la izquierda, y 0.37 mm en rojo, a la derecha). Se puede ver que el valor  $k = 0.4$  ajusta bien en la mayoría de los casos, puesto que las líneas del modelo solapan en general con los puntos experimentales o sus barras de error.

Para aislar los efectos provocados únicamente por la rejilla metálica sobre los dispositivos, descartamos aquellas células cuya tensión de circuito abierto se alejaba de la tendencia general. Con esto nos aseguramos, en principio, que disponíamos de una serie de dispositivos en los que la generación de portadores y la separación de cargas era similar (idéntica en el caso ideal). El contacto posterior en estas células es básicamente una capa de aluminio de  $\sim 200$  nm de espesor, depositada tras limpiar las obleas con una disolución de HF para eliminar el  $\text{SiO}_2$ , y recocida después durante  $\sim 12$  horas aprovechando la termalización de la oblea a  $180^\circ\text{C}$ , previa al depósito del emisor. Sabemos que la tensión de circuito abierto de nuestras células es demasiado baja por varias razones. Además de la ausencia de una capa amortiguadora entre el emisor y el absorbente, y de la baja calidad de las obleas empleadas (véase el epígrafe 4.2.2.1), sabemos que un simple contacto de aluminio recocido no es la mejor solución para reducir la recombinación en la parte posterior. Sin embargo, preferimos utilizar este tipo de contacto por su sencillez, y dejar la optimización de la parte trasera de las células para un estudio posterior, dado que el objetivo fundamental en este punto era la optimización de la rejilla frontal. En el capítulo 4 presentaremos dos caminos distintos para optimizar el contacto posterior.

Los puntos que aparecen en los gráficos de la figura 3.22 representan el valor medio de cada magnitud para las células con un mismo número y anchura de dedos,  $N$  y  $W_F$  respectivamente. El conjunto inicial estaba formado por 48 células, de las cuales descartamos 10 de acuerdo al criterio antes mencionado de homogeneidad en el valor de la  $V_{OC}$ . De estas 10 células descartadas, la mitad tenían dedos con una anchura  $W_F = 0.15$  mm y la otra mitad tenían  $W_F = 0.37$  mm.

En primera aproximación, el modelo de  $R_S$  sólo se ajusta a los datos experimentales cuando  $N$  toma valores relativamente altos (ver *líneas continuas* con  $k=1$  en la figura 3.22). En cambio, la consideración de los mecanismos de colección transversal (*líneas discontinuas*) mediante la introducción del parámetro  $k$  mejora la predicción sustancialmente. Omitimos todos los valores de  $k$  distintos de 0.4 por claridad, pero este es el valor que presenta un mejor ajuste a los resultados experimentales en ambos casos. Esto constituye una

aproximación empírica al valor de  $k$ , y parece un valor razonable, puesto que representa la probabilidad para un portador minoritario de alcanzar la unión (y por tanto el OCT) en algún punto separado del contacto frontal (región B en la figura 3.11). Como ya dijimos en la subsección 3.3.3, un posible trabajo futuro podría ser encontrar una justificación teórica para este valor de  $k$ .

Por otra parte, según el modelo y los datos experimentales, las tendencias de  $R_S$  y  $FF$  son muy parecidas para ambos valores de  $W_F$ . No ocurre lo mismo en el caso de  $\eta(J_{SC})$ , puesto que  $J_{SC}$  depende de  $F_S$ . Parece lógico pensar, según lo anterior, que el paso siguiente debería ser reducir todavía más la anchura de los dedos. En efecto, si observamos el cambio de  $\eta$  entre estos dos valores de  $W_F$ , parece que para dedos aun más finos la pendiente de la parte lineal de  $\eta(N)$  sería cada vez menor. Por lo que, aunque a partir de la figura 3.22 podemos decir que existen dos parejas de valores óptimos para la rejilla metálica de nuestras células: ( $N = 3$ ,  $W_F = 0.15$  mm) y ( $N = 4$ ,  $W_F = 0.37$  mm), podemos deducir que para optimizar la rejilla deberíamos añadir un número mayor de dedos más finos.

### 3.5. Sumario

Hemos propuesto un modelo alternativo que plantea una nueva interpretación de los mecanismos que gobiernan la colección de corriente en las células de heterounión de silicio. La dependencia de la eficiencia de colección con respecto de la distancia entre la creación del par  $e^- - h^+$  y el contacto metálico, indica que la colección de corriente está principalmente gobernada por el proceso de difusión, y en vez del camino más corto hasta la unión p-n, los portadores siguen alguna de las infinitas direcciones posibles distribuidas en una esfera centrada en el punto de absorción del fotón. En último término, cuando no existe OCT, la probabilidad de colección de los portadores disminuye con la distancia entre el contacto metálico y el punto del emisor en el que emergen.

Existe un escaso conocimiento sobre la optimización de la rejilla metálica para el caso específico de las células de heterounión. Por esta razón hemos

propuesto también un modelo que describe el efecto de los diferentes componentes del contacto frontal sobre la resistencia serie. A partir de este modelo aparecen dos cuestiones principales que hemos abordado:

- El OCT es el componente más importante, no ya para reducir la reflexión obviamente, sino para aumentar la colección en la medida en que su conductividad sea suficientemente alta. En esta dirección optimizamos tanto las propiedades eléctricas como ópticas del AZO.
- La rejilla metálica optimizada debería tener un número elevado de dedos muy finos (es decir, dedos estrechos y empaquetados), como pudimos concluir a partir de la confrontación experimental del modelo citado que describe la relación entre el contacto frontal y la resistencia serie.

## Capítulo 4

# Mejoras del Contacto Posterior

*Un sólo rayo de sol es suficiente para  
borrar millones de sombras.*

Francisco de Asís

**RESUMEN:** Este capítulo trata sobre la mejora del contacto posterior de nuestras células de heterounión de silicio mediante procesos a baja temperatura. Seguimos dos caminos alternativos para hacerlo. Por una parte, la técnica de microsinterizado láser, desarrollada en el Fraunhofer ISE para células PERC, que persigue la creación de contactos puntuales en la parte posterior. De esa manera se contacta directamente el absorbente con el contacto posterior a través de la capa pasivante, reduciendo la recombinación y posiblemente creando regiones  $p/p^+$  puntuales. Por otra parte, el desarrollo de láminas de silicio microcristalino dopado de tipo  $p^+$  para conseguir una unión posterior  $p/p^+$ , con el propósito de crear un capo retrodifusor como barrera para los portadores minoritarios que alcanzan dicha región.

## 4.1. Introducción

Los valores relativamente bajos de la tensión de circuito abierto que presentan las células del capítulo anterior podrían deberse, fundamentalmente, a una gran recombinación de portadores minoritarios en la parte posterior. Siendo conscientes de ello, decidimos abordar primero el problema del contacto anterior y después el del contacto posterior. Para entender el primero desarrollamos el estudio de carácter teórico-experimental mostrado en el capítulo 3. En el presente capítulo presentamos los dos caminos paralelos que tomamos para desarrollar y mejorar el contacto posterior:

1. La creación de contactos puntuales entre el contacto metálico posterior y el absorbente mediante la técnica de *microsinterizado láser* (LFC por sus siglas en inglés, “*Laser Firing Contact*”), desarrollada originalmente en el instituto Fraunhofer ISE para las células PERC. (Véase la sección 4.2).
2. La introducción de un *emisor de silicio microcristalino dopado de tipo  $p^+$* ,  $\mu\text{c-Si:H(p)}$ , entre el absorbente y el contacto metálico posterior, con objeto de crear un campo retrodifusor posterior (BSF por sus siglas en inglés, “*Back Surface Field*”) que actúa como barrera de potencial para los electrones (minoritarios) minimizando su recombinación, ya que los devuelve al seno del absorbente dándoles así una nueva oportunidad de alcanzar el contacto frontal. (Véase la sección 4.3).

Con estos dos enfoques distintos intentamos desarrollar una alternativa para conseguir un contacto posterior de calidad fabricado a baja temperatura.

Para poder comparar la mejora que introducía cada enfoque, preparamos una serie de seis células estándar con las mejores condiciones del contacto anterior que fuimos capaces de encontrar (véase resultados de la sección 3.4) y con un emisor frontal cuyo espesor y dopado fueron optimizados para mejorar la eficiencia. Las magnitudes  $J_{SC}$  y  $\eta$  se presentan en este capítulo normalizadas al área activa, puesto que la intención aquí es analizar la contribución del LFC o del BSF, en cada caso, libres del efecto del factor de sombreado. La

corriente de cortocircuito y la eficiencia normalizadas al área activa ( $J_{SC,A_{act}}$  y  $\eta_{A_{act}}$ , respectivamente) se obtienen a partir de las siguientes expresiones:

$$J_{SC,A_{act}} = \frac{1}{(1 - F_S)} J_{SC} = \frac{A_{total}}{A_{act}} J_{SC} \quad (4.1)$$

y

$$\eta_{A_{act}} = \frac{1}{(1 - F_S)} \eta = \frac{A_{total}}{A_{act}} \eta \quad (4.2)$$

donde  $F_S = \frac{A_{total} - A_{act}}{A_{total}}$  es el factor de sombreado de la rejilla frontal,  $A_{act}$  el área activa y  $A_{total}$  el área total de la célula.

## 4.2. Contacto por microsoldado láser

El contacto microsoldado por láser (LFC por sus siglas en inglés, “*Laser-Fired Contact*”) constituye una alternativa prometedora para realizar el contacto posterior en las células de SHJ.

La técnica de LFC, desarrollada para mejorar el contacto posterior en células PERC, fue presentada por primera vez en un trabajo realizado por Schneiderlöchner y Grohe (2002) en el Fraunhofer ISE. Posteriormente, Schneiderlöchner et al. (2002) publicaron un estudio más detallado sobre dicha técnica.

En el caso de las células de SHJ, el proceso consiste en la formación, mediante láser, de una serie de cráteres en la superficie metálica posterior que atraviesa las capas metálica y pasivante para alcanzar el absorbente (véase figura 4.1). En el caso ideal, casi toda la superficie posterior del absorbente se encuentra pasivada y aislada de la capa metálica, excepto en los puntos de contacto. La aplicación de esta técnica requiere, por tanto: (a) una excelente pasivación de la superficie posterior del absorbente y (b) unas condiciones de disparo del láser optimizadas en función del espesor y de las propiedades de los tres componentes involucrados en el contacto.



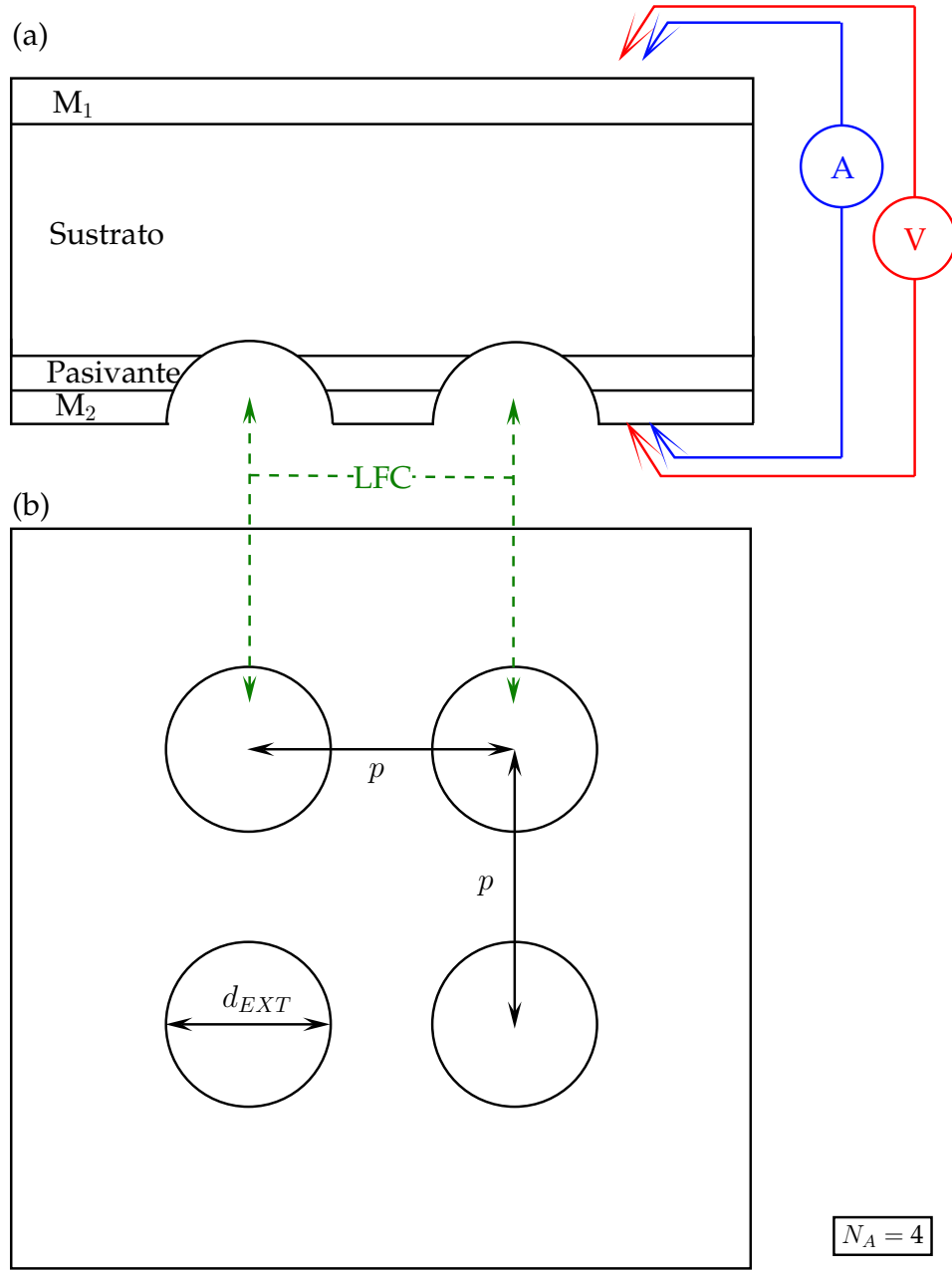


Figura 4.1: (a) Alzado y (b) planta de los protodispositivos preparados para analizar el efecto de la fluencia láser, y de los espesores de la capa pasivante de silicio amorfo y de la capa metálica posterior, sobre la calidad de los contactos realizados mediante microsinterizado láser. En (a) aparece la disposición de las cuatro puntas de medidas eléctricas. Esta muestra tiene  $N_A = 4$  puntos de contacto, separados una distancia  $p$  y cada uno de ellos con un diámetro externo  $d_{EXT}$ .

Según la bibliografía, los primeros pulsos láser producen un calentamiento de la capa de Al e inician la apertura de una cavidad, cuyas dimensiones dependen de la energía o fluencia del láser<sup>1</sup>, mediante un proceso de “taladro”. El calentamiento local produce además elevadas tensiones térmicas y mecánicas en la capa pasivante que llegan a provocar fracturas en la misma. Se cree que el contacto final se produce durante los siguientes pulsos láser, cuando el silicio fundido fluye desde el absorbente (c-Si) hasta la superficie cubriendo la cara interior del cráter (Bet et al., 2007). El enfriamiento posterior provoca la formación de una aleación entre el aluminio y el silicio fundidos, que constituye un canal directo entre el sustrato y la capa metálica (Platakis, 1976) para los portadores. Sin embargo, adelantamos que en nuestro caso creemos que conseguimos que se llevase a cabo todo este proceso solo con dos pulsos por punto.

En esta sección presentamos sendos estudios, realizados durante el transcurso de este trabajo de tesis, sobre la influencia del espesor de las capas metálica y pasivante en la calidad del LFC.

Para determinar la calidad de los contactos se prepararon y analizaron unas muestras (protodispositivos<sup>2</sup>) con una estructura del tipo (véase figura 4.1a)

$$M_1/\text{Sustrato (c-Si)}/\text{Pasivante (a-Si:H)}/M_2$$

donde

- La capa  $M_1$  es una lámina de aluminio (Al) depositada mediante evaporación térmica. El espesor de esta capa se fijó en  $\sim 200$  nm en todos los casos. Dado que el contacto c-Si/aluminio no es óhmico, hubo que cubrir toda la superficie con una malla de puntos de contacto realizados mediante disparos láser, para obtener una conductividad razonable en esta interfaz. Aunque se podría haber conseguido el mismo efecto con

<sup>1</sup>La fluencia del láser se define como  $\varphi_L = \frac{n_L P_L}{\pi \nu_L d_{c-Si}^2}$ , donde  $n_L$ ,  $P_L$  y  $\nu_L$  son el número de pulsos, la potencia y la frecuencia del láser, mientras que  $d_{c-Si}$  es el espesor de la oblea de c-Si. Se expresa en unidades de J/cm<sup>2</sup>.

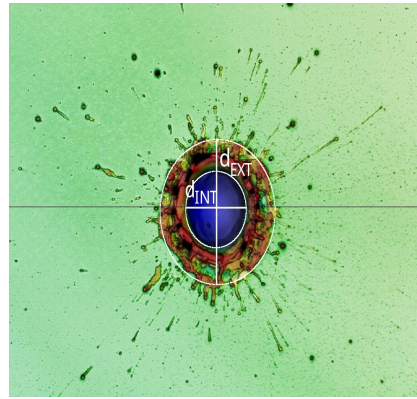
<sup>2</sup>Llamamos a estas muestras “protodispositivos” por el parecido de su estructura con la parte posterior del dispositivo final “Absorbente (c-Si)/Pasivante (a-Si:H)/Contacto (LFC)” (figura 4.1a).

un recocido, esta opción resultaba más sencilla gracias a la colaboración del Centro Láser.

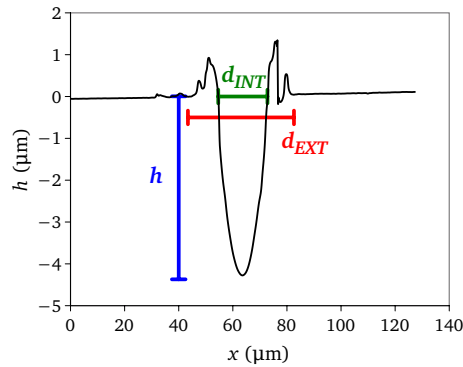
- El sustrato es una oblea de c-Si(p) de tipo CZ pulida, con resistividad  $\rho_{c-Si} = (1-5) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ .
- La capa pasivante es una lámina de silicio amorfo hidrogenado intrínseco, a-Si:H(i), depositada mediante PECVD con las siguientes condiciones: un flujo de silano  $\Phi_{\text{SiH}_4} = 20 \text{ sccm}$ ; un flujo de hidrógeno  $\Phi_{\text{H}_2} = 60 \text{ sccm}$ ; una presión  $P = 400 \text{ mTorr}$ ; y una temperatura  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después de ser depositadas fueron recocidas a una temperatura  $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $\sim 20 \text{ min}$ . El objetivo de la pasivación en las células de SHJ es reducir el número de estados intermedios en la unión, que constituyen centros de recombinación para los portadores. De esta manera disminuye la velocidad de recombinación (Angermann et al., 2008; Descoeudres et al., 2011) y aumenta la tensión de circuito abierto (Barrio et al., 2013). Existen diferentes materiales o combinaciones de ellos que permiten pasivar el silicio cristalino además del a-Si:H(i). El carburo de silicio, a-SiC:H (Ehling et al., 2010); el nitruro de silicio, a-Si/a-SiN<sub>x</sub> (Brendle et al., 2006); el óxido de silicio, a-Si:H/SiO<sub>x</sub> (Fischer, 2010); o la alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ortega, 2012), son algunos de ellos.
- La capa M<sub>2</sub> es una lámina metálica de Al depositado por evaporación térmica en la parte posterior de los protodispositivos. Esta es la capa sobre la que se crean los LFCs. Según la literatura habitual el espesor de esta capa suele ser del orden de  $2-3 \text{ }\mu\text{m}$  (Nekarda et al., 2010; Tucci et al., 2008) cuando se realiza “*laser-firing*”. En nuestro sistema de evaporación, que sólo permite depósitos de unos 200-300 nm de Al en cada proceso, habrían hecho falta muchos depósitos para alcanzar esos espesores. No obstante, como se verá después, con las condiciones del equipamiento láser utilizado se consiguieron buenos resultados con espesores de Al mucho menores.

Los cráteres (contactos puntuales en  $M_2$ ) fueron realizados con un láser *Spectra Physics Explorer* de  $\text{Nd:YVO}_4$ , con una longitud de onda de 532 nm, una frecuencia de repetición 20 kHz y unos pulsos cortos de  $\tau = 15$  ns. El número de pulsos por punto fue  $n_L = 2$ .

Para analizar la topografía de los LFCs utilizamos un microscopio confocal (*Leica DCM 3D*) y otro de barrido electrónico (*SEM Hitachi S-3000N*). Puede verse en la figura 4.2a una imagen de un cráter típico tomada mediante el microscopio confocal.



(a) Imagen tomada con microscopio confocal



(b) Perfil obtenido con el confocal

*Figura 4.2:* (a) Imagen de un cráter realizado mediante *laser firing* visto desde arriba, tomada con un microscopio confocal. Aparecen definidas una circunferencia interna y otra externa, cuyos diámetros se definen como el diámetro interno y externo del cráter,  $d_{INT}$  y  $d_{EXT}$ , respectivamente. (b) Perfil del cráter obtenido a partir de los planos medidos con el microscopio confocal. Se definen de nuevo  $d_{INT}$  y  $d_{EXT}$ , así como la profundidad del cráter,  $h$ .

De las imágenes tomadas con el microscopio confocal se puede obtener el perfil transversal de los cráteres (figura 4.2b), y a partir de éste determinar los parámetros morfológicos que los caracterizan: la profundidad,  $h$ ; el diámetro interno,  $d_{INT}$ ; y el diámetro externo,  $d_{EXT}$ . Por otra parte, las imágenes de SEM permiten completar el cuadro, así como determinar, de forma cualitativa, la composición química de las diferentes zonas del cráter, con la ayuda de la técnica de EDX

Para caracterizar eléctricamente los LFCs se midió con cuatro puntas la conductividad eléctrica transversal de los protodispositivos, como se muestra en la figura 4.1a. A partir de dicha magnitud puede obtenerse de manera trivial la resistencia, que corresponde a la resistencia de la matriz cuadrada (“array”) de  $N_A$  puntos de contacto (en la figura 4.1b,  $N_A = 4$ ). Esta resistencia puede expresarse como

$$R_A = (p\sqrt{N_A})^2 \frac{R_{LFC}}{N_A} = p^2 R_{LFC} \quad (4.3)$$

donde  $p$  es la distancia (“pitch”) que separa los puntos entre sí (véase figura 4.1b) y  $R_{LFC}$  es la resistencia correspondiente a un solo LFC. Ésta última puede expresarse como la suma de tres componentes (Ortega et al., 2011):

$$R_{LFC} = R_{SP} + R_C + R_M \quad (4.4)$$

donde

- $R_{SP}$  es la resistencia difundida o de “spreading”, asociada a la distribución del flujo de corriente a lo largo del absorbente (c-Si), que representa el valor mínimo que puede alcanzar  $R_{LFC}$ ;
- $R_C$  es la resistencia de contacto entre el metal y el silicio;
- y  $R_M$  es la resistencia de la lámina metálica (Al), en general algunos órdenes de magnitud inferior a las anteriores (y por lo tanto despreciable).

La resistencia de “*spreading*” puede expresarse aproximadamente como (Denhoff, 2006)

$$R_{SP} = \frac{\rho_{c-Si}}{2\pi r_{EXT}} \arctg\left(\frac{2d_{c-Si}}{r_{EXT}}\right) \simeq \frac{\rho_{c-Si}}{4r_{EXT}} \quad (4.5)$$

donde  $\rho_{c-Si}$  y  $d_{c-Si}$  son la resistividad y el espesor de la oblea de silicio cristalino, respectivamente, y  $r_{EXT} = \frac{d_{EXT}}{2}$  es el radio exterior del cráter (véase figura 4.1b). La elección de  $r_{EXT}$  (y no del radio interior) se basa en la hipótesis de que el contacto se produce en el borde exterior del cráter (Schneiderlöchner et al., 2002; Sánchez-Aniorte et al., 2010)<sup>3</sup>.

Por último, con objeto de comparar la calidad de los LFCs, definimos la resistencia específica de contacto,  $r_C$ , a partir de la normalización de  $R_C$ :

$$r_C = (\pi r_{EXT}^2) R_C \quad (4.6)$$

De manera que, combinando las ecuaciones (4.3) a (4.6), podemos expresar la resistencia específica de contacto,  $r_C$ , en función de la resistencia de array,  $R_A$ , mediante la expresión

$$r_C = f_C \cdot R_A - \frac{\pi}{4} r_{EXT} \cdot \rho_{c-Si} \quad (4.7)$$

donde  $f_C = \frac{\pi r_{EXT}^2}{p^2}$  se define como la fracción de área contactada.

En definitiva, aplicando las condiciones del láser mencionadas anteriormente, analizamos el efecto de la fluencia del láser para diferentes espesores de la capa de aluminio  $M_2$  (subsección 4.2.1) y de la capa pasivante (subsección 4.2.2). Pudimos determinar el mejor espesor de la primera y un conjunto de espesores de la segunda para los que obtuvimos unas buenas propiedades eléctricas y morfológicas de los LFCs. Finalmente, realizamos algunas células con LFC (subsección 4.2.3) y las comparamos con la serie estándar mencionada en la introducción de este capítulo (sección 4.1).

---

<sup>3</sup>Otros autores como Glunz et al. (2004) y Ortega et al. (2011) determinan que la región de área contactada es el círculo interior.

### 4.2.1. Estudio sobre la influencia del espesor de la capa metálica

En esta subsección se analiza la influencia del espesor de la capa metálica posterior de aluminio,  $d_{Al}$ , sobre las propiedades del LFC. Los resultados de este estudio, realizado en colaboración con el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid, pueden encontrarse publicados en Sánchez-Aniorte et al. (2012). El número de puntos LFC en todos los protodispositivos de este experimento fue  $N_A = 1$  y el espesor de la capa pasivante  $d_{a-Si:H(i)} = 80$  nm. Para encontrar las condiciones del láser óptimas se barrieron los siguientes parámetros: frecuencia (20, 40, 60 y 80 kHz), número de pulsos por punto (2, 5, 10, 20, 50, 100) y fluencia (entre 1.2 y 16 J/cm<sup>2</sup>, con un paso de 0.2 J/cm<sup>2</sup>). Los resultados y discusión acerca de estos experimentos se pueden encontrar en la publicación mencionada anteriormente. Los valores óptimos encontrados fueron: una frecuencia de 20 kHz y 2 pulsos por punto. En la tabla 4.1 se presentan las fluencias láser óptimas obtenidas para los diferentes espesores del contacto metálico posterior ensayados. Estos valores óptimos fueron elegidos atendiendo a la presencia de una mayor cantidad de Al en el centro del cráter (medida mediante EDX).

$d_{Al}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\varphi$ (J/cm <sup>2</sup> )	$r_C$ (m $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> )	[Al] (%)
0.2	1.20 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.1	7.5 $\pm$ 0.1
0.4	1.55 $\pm$ 0.01	1.4 $\pm$ 0.1	5.0 $\pm$ 0.1
0.6	2.00 $\pm$ 0.02	1.9 $\pm$ 0.1	5.0 $\pm$ 0.1
0.8	2.30 $\pm$ 0.01	2.2 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.1
1.0	2.30 $\pm$ 0.03	2.4 $\pm$ 0.1	3.6 $\pm$ 0.1

*Tabla 4.1:* Valores óptimos de la fluencia,  $\varphi$ , desde el punto de vista de la resistividad específica de contacto,  $r_C$ , y de la concentración de aluminio, [Al], en el centro del cráter para cada espesor de Al,  $d_{Al}$ .

En nuestro caso, las propiedades eléctricas del contacto mejoran cuando  $d_{Al}$  disminuye. El valor mínimo de la resistencia específica de contacto obtenido para esta serie fue  $r_C = 0.5$  m $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> cuando  $d_{Al} = 0.2$   $\mu\text{m}$ . Se trata de un valor óptimo para su aplicación como contacto posterior de una

célula de SHJ, puesto que se suelen considerar valores adecuados de la resistencia de contacto aquellos que tienen una  $r_C < 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (Blanqué et al., 2008; Ortega et al., 2011). En cuanto a la caracterización morfológica de los contactos mediante EDX, puede comprobarse también en la tabla 4.1 la correlación existente entre la presencia de aluminio en el interior de los cráteres y la resistencia específica de contacto obtenidas para la fluencia óptima de cada espesor.

Resumiendo se puede decir que en este estudio encontramos que para cada  $d_{Al}$  existe un valor de la fluencia con el que se obtiene una resistencia específica de contacto mínima, probablemente debido a que la concentración de Al en el interior del cráter alcanza un máximo. Cuando la fluencia es inferior a cierto umbral no se transfiere energía suficiente y no se produce una correcta penetración del Al hacia el sustrato, por lo que el contacto resulta defectuoso; mientras que cuando la fluencia es demasiado elevada la temperatura del proceso aumenta y puede perderse parte del Al por evaporación. Por esto mismo se observa también que para los espesores mayores, en los que por fuerza es necesario suministrar más energía, la cantidad de Al que queda en el interior del cráter para la fluencia óptima es menor, como también observan Bet et al. (2007).

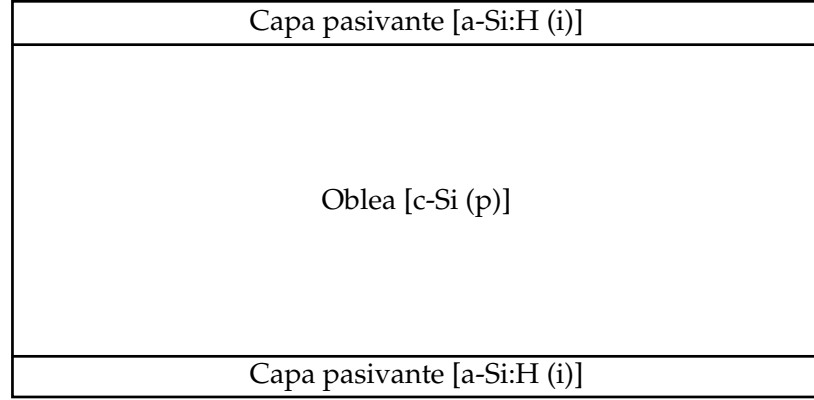
Corroboramos, pues, que para el espesor más bajo de Al que probamos ( $d_{Al} = 200 \text{ nm}$ ) se obtiene la mayor densidad de átomos de aluminio en los contactos, una ventaja significativa desde el punto de vista tecnológico e industrial, dada la reducción de material empleado. Afortunadamente, encontramos que podíamos depositar dicho espesor óptimo en un único proceso de evaporación en nuestro sistema. Todas las muestras que presentamos en la siguiente subsección (4.2.2) tienen precisamente una capa metálica con  $d_{Al} \sim 200 \text{ nm}$ .

#### 4.2.2. Estudio sobre la influencia del espesor de la capa pasivante

Una vez encontrado el espesor óptimo de la capa metálica, decidimos analizar la influencia del espesor de la capa pasivante,  $d_{a-Si:H(i)}$ .



Por una parte, utilizamos un tipo de muestras con una estructura simétrica, *Pasivante (a-Si:H)/Sustrato (c-Si)/Pasivante (a-Si:H)* (véase figura 4.3), para analizar la calidad de la capa pasivante en función de su espesor (epígrafe 4.2.2.1). Para ello se midió mediante QSSPC a 1 sol el tiempo de vida,  $\tau$ , y la tensión de circuito abierto implícita,  $V_{OC}^{IMPL}$ , de dichas estructuras.



*Figura 4.3:* Alzado de las muestras simétricas utilizadas para analizar, en función de su espesor, la calidad como pasivante del a-Si:H(i), a partir de las medidas de  $\tau$  y  $V_{OC}^{IMPL}$  mediante QSSPC.

Por otra parte, estudiamos el efecto de la fluencia sobre las características morfológicas y eléctricas de los contactos (epígrafes 4.2.2.2 y 4.2.2.3, respectivamente). Analizamos, para cada protodispositivo (véase figura 4.1), la relación del diámetro y la composición de los cráteres con la resistencia de contacto en función de la fluencia del láser. La matriz de LFCs de los protodispositivos en este experimento constaba de  $N_A = 4$  puntos, separados una distancia  $p = 50 \mu\text{m}$  entre ellos. Se barrió el espesor  $d_{a-Si:H(i)}$  entre 50 y 150 nm.

#### 4.2.2.1. Caracterización de la capa pasivante

Para caracterizar la capa pasivante se midió (a 1 sol) el tiempo de vida,  $\tau$ , y la tensión de circuito abierto implícita,  $V_{OC}^{IMPL}$ , de cinco muestras con una estructura simétrica como la que aparece en la figura 4.3. Las condiciones de depósito de las capas pasivantes ya fueron mencionadas en la introducción de esta sección. Idénticas condiciones y espesores fueron elegidos para preparar

la capa pasivante de los protodispositivos que se analizan a continuación, en los epígrafes 4.2.2.2 y 4.2.2.3.

En la tabla 4.2 se muestran las propiedades de transporte de los portadores en función del espesor de la capa pasivante. Los valores de  $\tau$  y  $V_{OC}^{IMPL}$  indican una pasivación muy pobre y no se puede apreciar ninguna tendencia de la calidad como pasivante de las distintas láminas en función de su espesor. Como veremos posteriormente, consideramos que esta ausencia de dependencia con el espesor de la capa pasivante se debía en gran medida a la mala calidad de las obleas. Es decir, que el efecto de la pasivación superficial sobre el tiempo de vida de los portadores quedaba enmascarado por los valores tan bajos del tiempo de vida en volumen que de hecho tenían los sustratos.

$d_{a-Si:H(i)}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu s$ )	$V_{OC}^{IMPL}$ (mV)
50	244	639
80	213	654
100	120	632
120	204	653
150	328	678

Tabla 4.2: Tiempo de vida,  $\tau$ , y tensión de circuito abierto implícita,  $V_{OC}^{IMPL}$ , medidas a 1 sol, correspondientes a cinco muestras con diferentes espesores de la capa pasivante,  $d_{a-Si:H(i)}$ .

Según unos experimentos realizados con posterioridad a este trabajo de tesis por la Lda. N. González y la Dra. R. Barrio, optimizando el recocido se pueden alcanzar valores de  $\tau \lesssim 500 \mu s$  y de  $V_{OC}^{IMPL} \lesssim 680$  mV, para láminas de a-Si:H(i) con espesores  $d_{a-Si:H(i)} = 150$  y 200 nm.

Sin embargo, después de dichos experimentos se encontró que las obleas de c-Si utilizadas hasta el momento no tenían la calidad que aseguraba nuestro proveedor habitual en aquel momento (una empresa francesa a la que llamaremos discretamente “suministrador 1”). En efecto, tras varios ensayos con los dos sistemas de PECVD disponibles en nuestro laboratorio y un gran número condiciones de depósito diferentes, no se lograba mejorar los tiempos de vida. Se observaban comportamientos atípicos de las obleas pasivadas

cuando eran recocidas (los tiempos de vida mostraban fluctuaciones cuando habían pasado unos pocos segundos después de su recocido), lo cual indujo a sospechar de la calidad de las obleas. Se realizaron pruebas con distintos tipos de oblea (FZ y CZ), dopado (p y n), y métodos de limpieza. Se observó que, en igualdad de condiciones de depósito, los tiempos de vida de las muestras preparadas sobre cualquier oblea diferente de las utilizadas hasta entonces eran notablemente mejores y estables en el tiempo, incluso sin recocido.

Puede verse en la tabla 4.3 un ejemplo de dos muestras cuyas capas pasivantes fueron depositadas en condiciones casi idénticas a las de las láminas que se muestran en la tabla 4.2. Las obleas sobre las que se prepararon eran de c-Si(p) CZ, con una calidad nominal parecida pero de diferentes suministradores. Es evidente la mejora cuando se utilizaron las obleas suministradas por el fabricante español de módulos Isofotón (al que estamos muy agradecidos). Dichas muestras presentaron valores mayores de  $V_{OC}^{IMPL}$  y significativamente más elevados de  $\tau$ .

Sustrato	Suministrador	$d_{a-Si:H(i)}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu$ s)	$V_{OC}^{IMPL}$ (mV)
Defectuoso	1	150	123	641
No defectuoso	Isofotón	150	2680	700

Tabla 4.3: Tiempo de vida,  $\tau$ , y tensión de circuito abierto implícita,  $V_{OC}^{IMPL}$ , medidas a 1 sol, correspondientes a dos muestras con sustratos de diferente suministrador.

A la vista de estos resultados se comprende la gran dificultad que suponía encontrar unas buenas condiciones de depósito de la capa pasivante superficial con las obleas del suministrador 1, pues la mala pasivación de origen que presentaban tales sustratos en volumen nos estaba despistando.

#### 4.2.2.2. Caracterización morfológica de los contactos

A continuación se expone la caracterización morfológica de una serie de protodispositivos con cinco espesores distintos de la capa pasivante.

Puede verse en la figura 4.4 el efecto de la fluencia del láser sobre los parámetros morfológicos elegidos. Cuanto mayor es la potencia aplicada,

más anchos y profundos son los cráteres que se forman, como es lógico. El diámetro externo de los cráteres sigue una tendencia creciente para todos los espesores, con valores muy parecidos en todas las muestras, entre  $\sim 25\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$ , valores similares a los que presentan algunos autores para potencias láser parecidas (Brendle et al., 2006; Ortega et al., 2011). En cuanto a la profundidad, todas las muestras, excepto la que tiene menor espesor ( $d_{a\text{-Si:H}(i)} = 50\text{ nm}$ ), siguen una tendencia similar. Para valores de la fluencia por debajo de  $1\text{ J/cm}^2$  se forman cráteres con  $h \lesssim 2\text{ }\mu\text{m}$ , mientras que para fluencias mayores se produce un salto de  $\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ . Sin embargo, como veremos en el siguiente epígrafe, el salto en  $h$  con la fluencia no tiene una repercusión clara sobre las propiedades eléctricas de los contactos.

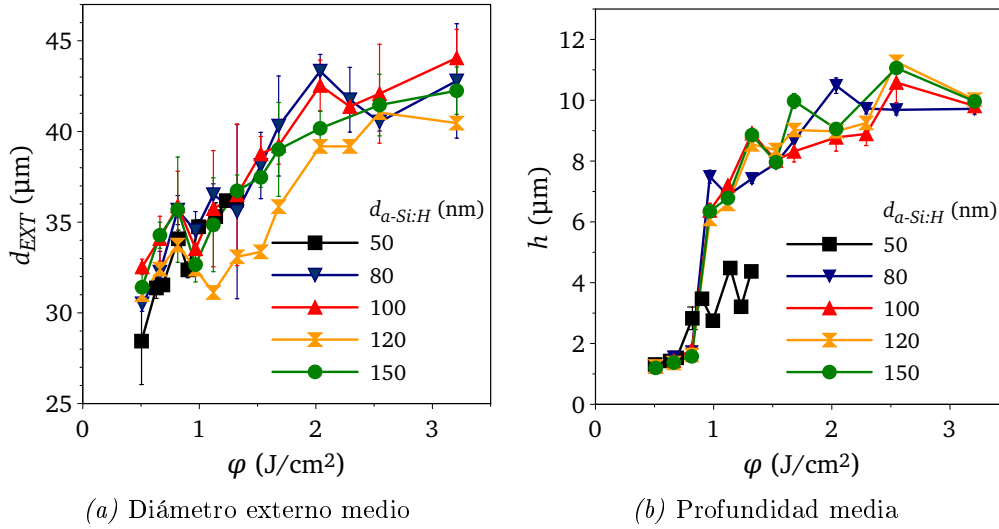
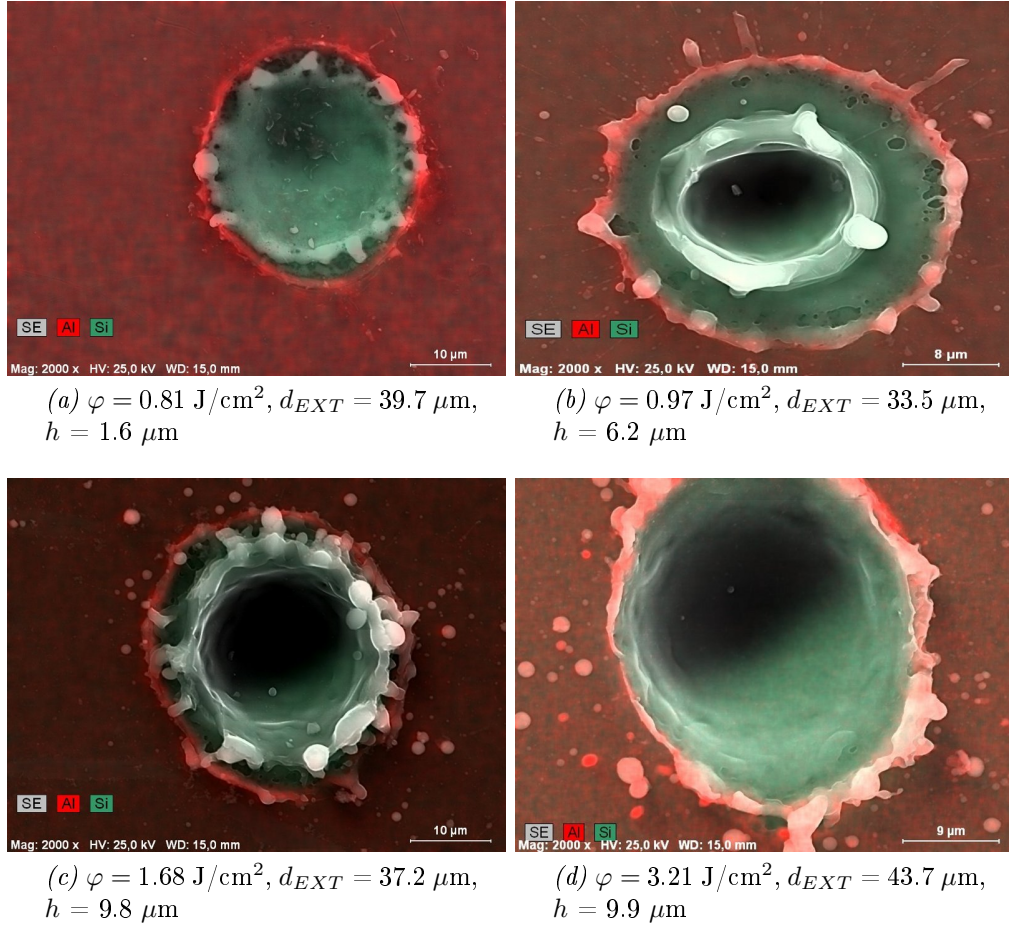


Figura 4.4: Efecto de la fluencia ( $\phi$ ) sobre la morfología de los LFCs para cinco valores del espesor de la capa pasivante. Se representa el valor medio de los valores correspondientes a los 4 cráteres que tenía cada muestra y la desviación estándar de dichos valores.

No se aprecia una dependencia significativa de la morfología de los cráteres con el espesor de la capa pasivante, lo cual puede estar asociado con el *fuerte carácter térmico* del proceso de irradiación láser. De hecho, los espesores del material pasivante son tres órdenes de magnitud menores que la cavidad formada por el láser, lo cual indica que la energía incidente debe

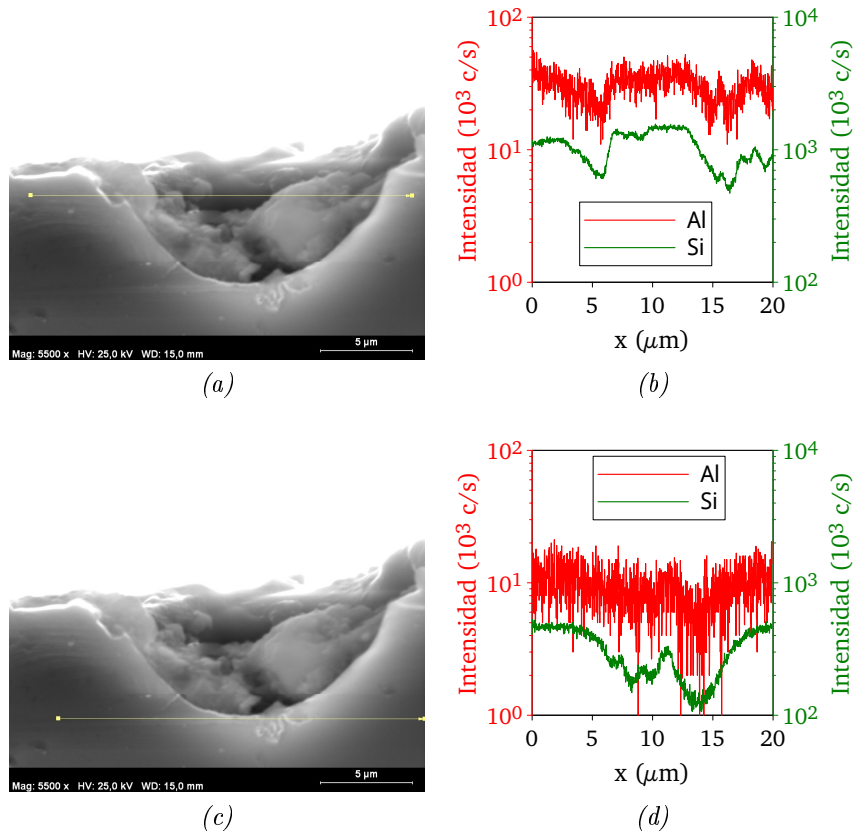
estar muy por encima de los valores necesarios para crear dicha cavidad. Además, la existencia de múltiples “gotas” alrededor de los cráteres, en número variable y en general dependiente de la energía del láser incidente (véase la figura 4.5) parece indicar la rapidez de las etapas sucesivas de calentamiento y enfriamiento (Bet et al., 2007).



*Figura 4.5:* Ejemplo de imágenes EDX para un par de cráteres contactados con diferentes valores de la fluencia en una muestra con  $d_{a-Si:H(i)} = 150 \text{ nm}$ .

Por otra parte, como ha sido observado anteriormente (Zastrow et al., 2006), el análisis cualitativo de los resultados de EDX sobre los perfiles de los cráteres (véase figura 4.6) revela la existencia de un gradiente axial (desde el centro hasta los bordes del cráter) en las concentraciones de Al y Si, tanto en el borde como en el fondo del cráter. Se puede ver un ejemplo en las

figuras 4.6b y 4.6d, que son los perfiles asociados a las medidas indicadas en las figuras 4.6a y 4.6c, respectivamente. Puede observarse en dichos perfiles que la relación entre aluminio y silicio en el fondo del cráter es proporcionalmente mayor que en el borde. Es decir, la presencia de aluminio en el fondo del cráter es mayor que en el borde.



*Figura 4.6:* Imagen de SEM (duplicada) del perfil de un cráter típico con sendas marcas (en amarillo) en distintos planos de la misma: (a) anterior, correspondiente al borde del cráter; y (c) posterior, correspondiente al fondo del cráter. En (b) y (d) se muestran las medidas cualitativas, por EDX, de la concentración de Al y Si en los dos niveles de profundidad del cráter marcados en (a) y (c), respectivamente.

#### 4.2.2.3. Caracterización eléctrica de los contactos

En la figura 4.7 se muestra la dependencia de la resistencia de contacto de nuestras muestras con la fluencia, en función del espesor de la capa

pasivante. Para todos los espesores ensayados encontramos un intervalo relativamente amplio de  $\varphi$  (entre 0.5 y 1.5 J/cm<sup>2</sup>) dentro del cual obtuvimos valores bastante bajos de  $r_C$  (entre 0.5 y 1.5 m $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>). A partir de 1.5 J/cm<sup>2</sup>, observamos que la resistencia específica de contacto comenzaba a crecer, de nuevo para todas las muestras ensayadas.

En cualquier caso, cabe destacar que obtuvimos en todos nuestros protodispositivos valores de  $r_C$  inferiores a 10 m $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> cualesquiera que fueran el espesor de a-Si:H(i) y las condiciones láser ensayadas. Eventualmente obtuvimos el valor mínimo de la resistencia de contacto (0.78 m $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>) aplicando una fluencia de 0.97 J/cm<sup>2</sup> sobre la muestra con el espesor ensayado más bajo,  $d_{a-Si:H(i)} = 50$  nm.

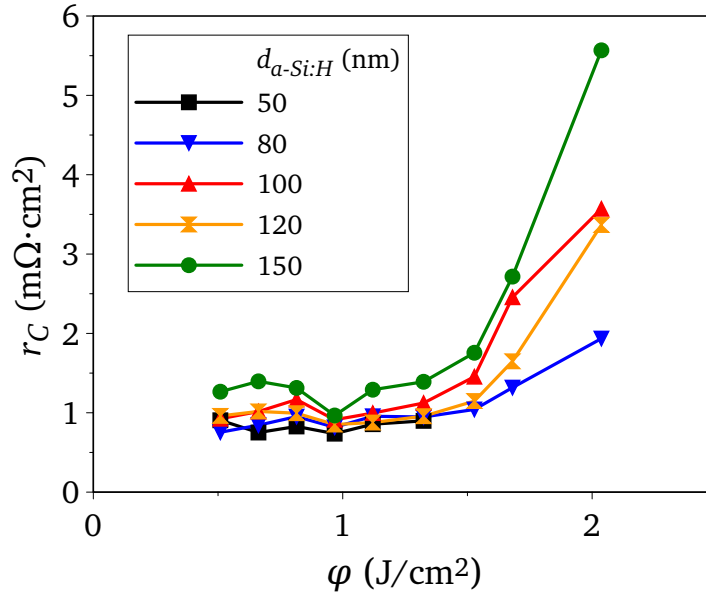


Figura 4.7: Variación de la resistencia específica de contacto con la fluencia para distintos valores del espesor de la capa pasivante de a-Si:H(i).

#### 4.2.3. Preparación de células

Con el propósito de comprobar el efecto del espesor de la capa pasivante en las células con LFC, realizamos una serie de dispositivos con algunos de los espesores de a-Si:H(i) ensayados anteriormente en los protodispositivos.

En la la tabla 4.4 se presentan los resultados correspondientes a cinco series: (1) la serie de células estándar, sin LFC, mencionada en la introducción de este capítulo; (2 a 4) tres series, cada una de las cuales consta de cuatro células con LFC cuya capa pasivante tiene un espesor de 50, 100 y 150 nm; y (5) una célula con LFC, preparada posteriormente por la Dra. R. Barrio et al. (2013) en nuestro laboratorio, con una capa pasivante de 200 nm y una fracción de área contactada que es un orden de magnitud mayor que la de las células de las series 2 a 4 (además, esta célula fue sometida a un proceso de recocido durante 16 h).

Serie	$d_{a-Si}$ (nm)	$r_{EXT}$ ( $\mu\text{m}$ )	$p$ ( $\mu\text{m}$ )	$f_C$ (%)	$J_{SC,A_{act}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	$\eta_{A_{act}}$ (%)
1	0				30.0±1.5	572±3	72±3	12.3±0.4
2	50	17.4	400	0.59	31.0±3.6	518±1	52±5	8.2±0.4
3	100	16.8	400	0.55	31.4±3.4	544±2	57±4	9.7±0.6
4	150	16.4	400	0.53	32.5±3.4	566±5	64±6	11.7±0.4
5	200	16.1	120	5.62	29.1	589	77	13.4

*Tabla 4.4:* Series de células de SHJ con diferentes espesores de la capa pasivante posterior. Se muestra el valor promedio y la dispersión de los parámetros fotovoltaicos de: (1) una serie de células estándar; (2-4) una serie de dieciséis células con LFC, cuatro con cada valor de  $d_{a-Si}$ ; y (5) una célula con LFC y  $d_{a-Si} = 200$  nm.

Analizando la tabla 4.4 se puede observar que todos los parámetros fotovoltaicos de las células con LFC (series 2 a 4) aumentan con el espesor de la capa pasivante, pero no se aprecia ninguna mejoría que se pueda atribuir claramente al LFC cuando se comparan dichas series con la serie 1. Solo se constata una mejora debida al LFC (y posiblemente también al recocido de 16 h) cuando se comparan las filas 1 y 5. Nótese que la fracción de área contactada en las series 2 a 4 ( $f_C \lesssim 0.6\%$ ) es relativamente pequeña teniendo en cuenta los valores típicos que emplean otros autores –entre 1 y 10 % según Schneiderlöchner et al. (2002) o Glunz et al. (2004)–. Es obvio, por tanto, que el contacto en las células de las series 2 a 4 es insuficiente, razón por la que no se obtiene ninguna mejora con respecto a la serie 1, a pesar de los buenos resultados obtenidos para la resistencia específica de contacto,  $r_C \leq 1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , independientemente del espesor. Sin embargo, creemos que la razón fundamental del comportamiento tan pobre de nuestras células con



LFC es la baja calidad de las obleas que constituyen el absorbente de dichas células, como ya adelantamos en el epígrafe 4.2.2.1. O sea, que la calidad de las obleas se convirtió en un factor limitante a la hora de mejorar mediante LFC los parámetros fotovoltaicos de nuestras células.

### 4.3. Heterounión con emisor posterior

En el ámbito de la tecnología fotovoltaica se ha desarrollado un amplio repertorio de materiales semiconductores con los objetivos principales de aumentar la eficiencia y disminuir gradualmente los costes de producción. También se ha implementado, en función de los diferentes propósitos técnicos y comerciales, una gran variedad de células solares mediante la introducción de uno o, generalmente, varios materiales nuevos.

Desde que Veprek y Marecek (1968) publicaron por primera vez acerca del silicio microcristalino,  $\mu\text{c-Si:H}$ , una forma de silicio depositado con alguna estructura microcristalina, ha sido ampliamente estudiado y utilizado en diferentes tipos de dispositivos optoelectrónicos como por ejemplo células solares de silicio amorfo (Wagner et al., 1999; Vetterl et al., 2000), de heterounión (van Cleef et al., 1997) y micromorfos (Rath y Schropp, 1998), o transistores de lámina delgada (Fonrodona et al., 2006), entre otros.

El depósito de un emisor de silicio microcristalino en la parte trasera constituye otra alternativa prometedora para mejorar el contacto posterior en las células de SHJ. En el epígrafe 4.3.1 se muestra el proceso seguido para encontrar un  $\mu\text{c-Si:H}$  con propiedades adecuadas para su aplicación en nuestras células. Y en el epígrafe 4.3.2 se describen los resultados obtenidos con los primeros dispositivos preparados efectivamente de esta forma.

#### 4.3.1. Emisores de silicio microcristalino de tipo p

Es significativa la amplia variedad de propiedades que pueden obtenerse en función de la estructura intrínseca de este material, i.e., del tamaño de los cristales (Bugnon et al., 2009), su distribución y orientación, la densidad de la matriz amorfa o el contenido de hidrógeno (Dussan et al., 2008), por

citar algunos parámetros. Esto hace del  $\mu\text{c-Si:H}$  un candidato adecuado para múltiples configuraciones dado el extenso abanico de estructuras microscópicas que puede presentar. Pueden obtenerse de esta manera materiales con elevada conductividad eléctrica, propiedades ópticas optimizadas y una excelente fotoestabilidad (Brüggemann y Hierzenberger, 1998; Wagner et al., 1999; Shimakawa, 2004; Chen et al., 2009).

Existen tres modelos principales para describir el crecimiento del silicio microcristalino:

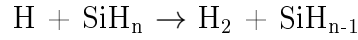
- *Modelo de difusión superficial.* Según este modelo las especies  $\text{SiH}_3$ , precursoras del crecimiento cristalino, alcanzan la superficie y se agregan conformando núcleos cristalinos (Matsuda, 1998). A partir de estos núcleos crecen de forma epitaxial los microcristales, y alrededor de éstos se crea un tejido amorfo. El coeficiente de difusión superficial gobierna el proceso, puesto que determina la cantidad de precursores que permanecen en la superficie y la movilidad de los mismos. La temperatura provoca un aumento de dicho coeficiente, y como consecuencia el material en formación tiende a tener una fracción cristalina en volumen más elevada cuanto mayor sea la temperatura del proceso de depósito. El hidrógeno presente en el plasma cubre la superficie y se produce un calentamiento local gracias a las reacciones de recombinación (de hidrógeno) que se producen en la misma. Esto aumenta la longitud de difusión de los precursores del crecimiento, y como consecuencia aquellos que son adsorbidos en la superficie pueden encontrar lugares energéticamente favorables (estables). Sin embargo, la difusión superficial se ve obstaculizada por dos procesos: el bombardeo iónico de la superficie por parte de las especies presentes en el plasma; y los enlaces colgantes creados en la superficie, que aparecen a temperaturas elevadas.
- *Modelo de ataque superficial (“etching”).* Según este modelo, propuesto por Tsai et al. (1989), los átomos de hidrógeno incidentes sobre la superficie en crecimiento rompen los enlaces Si-Si débiles del tejido amorfo. Entonces el átomo de Si eliminado forma una molécula de  $\text{SiH}_4$  y es

sustituído por otro átomo de Si que se introduce en la red mediante un enlace fuerte (tejido cristalino).

- *Modelo de recocido químico.* Este modelo fue propuesto por Nakamura et al. (1995) con la intención de explicar por qué se forman cristales en láminas sometidas a ciclos alternativos de crecimiento amorfo y tratamiento por plasma de hidrógeno, en las que no se observa una reducción significativa del espesor. El modelo de ataque superficial es insuficiente para explicar estos resultados, y por tanto se propone la hipótesis de que, durante el tratamiento por plasma de hidrógeno, muchos átomos de hidrógeno permean hacia la región que se encuentra justo bajo la superficie, la llamada “región de crecimiento”. Esto permite la cristalización de la red amorfa mediante la formación de una red flexible con una cantidad suficiente de hidrógeno atómico, gracias a la ausencia de procesos de ataque.

Según un estudio posterior de Matsuda (1999), en el que realiza una comparación entre los tres modelos, el de difusión superficial resulta ser el más adecuado para explicar el crecimiento del silicio microcristalino, y es el más comúnmente utilizado en la literatura. En consecuencia, puede decirse que el crecimiento del silicio microcristalino viene determinado principalmente por la competencia entre el desarrollo de los microcristales y el ataque de la superficie por parte del hidrógeno en estado atómico, de modo que la presencia de este último elemento en el plasma es esencial. Por esta razón, el procedimiento tradicional para conseguir las condiciones de crecimiento microcristalino mediante PECVD consiste en añadir hidrógeno molecular a la mezcla de gases que son introducidos en la cámara de depósito (silano y un gas dopante).

Sin embargo, el  $H_2$  introducido en la mezcla no es la única fuente de hidrógeno atómico. La ruptura de las moléculas de silano también produce hidrógeno atómico mediante la reacción  $e^- + SiH_4 \rightarrow nH + SiH_{4-n}$ , donde  $n = (1, 2, 3, 4)$  en función de la energía que interviene en la reacción (Takagi et al., 1999; Kondo y Matsuda, 2004). Al mismo tiempo, el hidrógeno atómico desaparece por la recombinación con las especies  $SiH_n$ , puesto que:



Aunque pueden encontrarse en la literatura numerosos estudios recientes en los que se utiliza la dilución en hidrógeno para asegurar el crecimiento de  $\mu\text{c-Si:H}$ , fue probado hace más de tres décadas por Matsuda (1983) que no es necesaria la presencia de  $\text{H}_2$  en la mezcla para conseguir condiciones de crecimiento microcristalino; existen diferentes informes que así lo evidencian, con  $\mu\text{c-Si:H}$  depositado a partir de plasmas diluídos en He (Saadane et al., 2003; Bhattacharya y Das, 2008; Cárabe et al., 1999; Torres et al., 2010), los dos últimos realizados en nuestro laboratorio.

La proporción entre las especies  $\text{SiH}_3$  y  $\text{SiH}_x$  (con  $x < 3$ ) dentro del plasma viene determinada por la frecuencia, la potencia o la presión, entre otros parámetros. La introducción de He en la mezcla de gases permite controlar mejor la relación  $\text{SiH}_3/\text{SiH}_x$ , por lo que es posible reducir la formación de defectos en la red, causados mayoritariamente por los radicales  $\text{SiH}_x$  (con  $x < 3$ ). Además, en el caso de plasmas diluídos en He, la transferencia energética de los estados metaestables del helio,  $\text{He}^*$ , contribuye en gran medida a la disociación de las moléculas de silano (Bhattacharya y Das, 2007). Por esta razón, existe la posibilidad de obtener plasmas de alta densidad de especies precursoras del crecimiento cristallino ( $\text{SiH}_3$ ) a potencias más bajas que en plasmas diluídos exclusivamente con  $\text{H}_2$ . En consecuencia consideramos también la opción relativamente novedosa de combinar  $\text{H}_2$  y He como diluyentes.

Por otra parte, según el estudio realizado por Cárabe et al. (1999) en nuestro laboratorio, la densidad de hidrógeno atómico en el plasma puede relacionarse directamente con la cantidad de energía absorbida por las moléculas gaseosas, esto es, con el régimen de depleción. Dicho estudio demostraba que esta relación está gobernada por el cociente potencia-flujo ( $\frac{RFP}{\Phi_T}$ ), y no únicamente por la potencia. Asimismo, en Torres et al. (2010) se ponía de manifiesto que la presión juega un papel igualmente importante en el proceso, por su influencia directa en el tiempo de residencia.

Como consecuencia, durante el presente trabajo, variamos la potencia de radiofrecuencia,  $RFP$ , los flujos o concentraciones de los diferentes gases,  $\Phi_i$ ,

y la presión de proceso,  $P$ , con el fin de encontrar unas condiciones adecuadas para el crecimiento microcristalino. Además, dado que el objetivo era utilizar el material en células de SHJ, buscamos unas condiciones que evitasen la formación de polvo en la cámara, así como la proliferación de defectos en la superficie del material debido a un bombardeo iónico excesivo; es decir, unas condiciones de depósito relativamente suaves. Utilizamos trimetilboro,  $B(CH_3)_3$  o TMB, como gas dopante, puesto que es bastante menos tóxico y térmicamente más estable que el diborano (Filonovich et al., 2009).

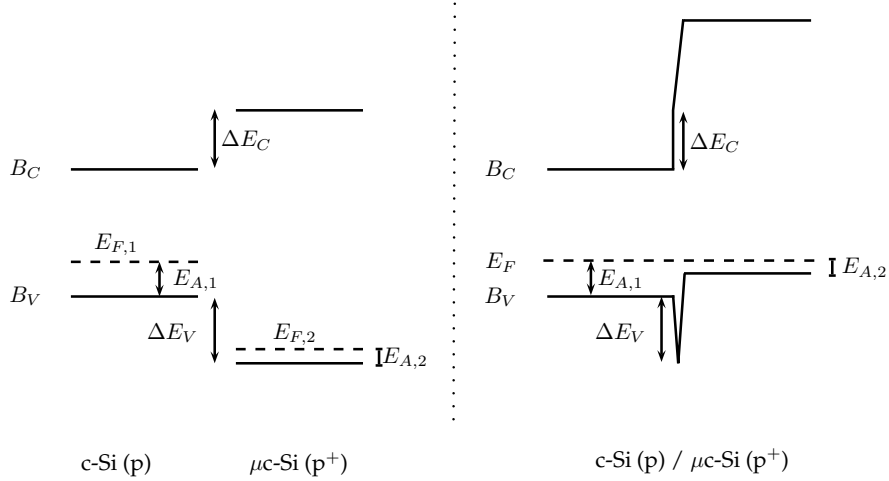
Como ya hemos apuntado, el silicio microcristalino de tipo  $p^+$  es introducido como emisor posterior en células de SHJ para crear un “*campo retrodifusor posterior*” o BSF. La configuración resultante es:

$$\text{Rejilla metálica/OCT/a-Si:H(n)/c-Si(p)/}\mu\text{c-Si:H(p}^+)\text{/Metal}$$

donde puede verse que el silicio microcristalino forma una unión ( $p$ - $p^+$ ) con el absorbente en la parte posterior de la célula (van Sark et al., 2012), puesto que el nivel de dopado del primero es bastante más elevado que el del segundo. Del diagrama de bandas de la figura 4.8 puede deducirse el efecto que tiene el BSF sobre la colección de los portadores en la cara posterior. En el caso de la banda de conducción,  $B_C$ , se crea una barrera para los portadores minoritarios ( $e^-$ ), mientras que en la banda de valencia,  $B_V$ , la barrera que aparece es tan estrecha que, en principio, los portadores mayoritarios ( $h^+$ ) pueden atravesarla por efecto túnel sin gran dificultad.

En esencia, es necesario encontrar un material cuya energía de activación, ( $E_{A,2}$  en la figura 4.8), sea menor o como máximo igual que aquella que presenta el absorbente ( $E_{A,1}$ ), puesto que sólo así podrá actuar como barrera posterior para los portadores minoritarios (Goldbach et al., 2006). Si  $E_{A,2} > E_{A,1}$ , entonces la curvatura de las bandas no es suficiente para repeler el paso de los portadores minoritarios (y permitir a la vez el paso de los mayoritarios). Es también importante, para reducir las pérdidas resistivas en la parte posterior, depositar un material con valores elevados de la fracción cristalina,  $\chi_R$ , y de la conductividad,  $\sigma$ , normalmente asociada a un nivel de dopado alto. En cambio, no es necesario imponer restricciones sobre las propiedades ópticas del material, como la transparencia o la energía de gap,

en nuestro caso, puesto que la función principal del material no está relacionada con el atrapamiento de fotones. Sin embargo, sí hay que tener en cuenta esas propiedades cuando se quieren desarrollar, por ejemplo, células de doble unión con emisores frontales microcristalinos (Summonte et al., 2004).



*Figura 4.8:* Diagramas de bandas del absorbente, c-Si(p), y el emisor posterior de μc-Si(p<sup>+</sup>), antes y después de la unión. Se muestran las energías de Fermi de ambos semiconductores ( $E_{F,1}$  y  $E_{F,2}$ ), y sus energías de activación ( $E_{A,1}$  y  $E_{A,2}$ ), así como la energía de Fermi del sistema  $E_F$ , y las discontinuidades que aparecen en la banda de conducción ( $\Delta E_C$ ) y de valencia ( $\Delta E_V$ ).

Los requisitos que debería cumplir el silicio microcristalino de tipo p<sup>+</sup> para crear un BSF en células de SHJ son: una conductividad  $\sigma \sim 1.5$  S/cm, una cristalinidad  $\chi > 55\%$  y una energía de activación ( $E_A$ ) muy por debajo de la del absorbente (Schropp y Zeman, 1998); por ejemplo, Goldbach et al. (2006) obtienen láminas crecidas sobre obleas de silicio cristalino con  $E_A = 0.08$  eV. Normalmente estos emisores posteriores suelen tener espesores del orden de 15–40 nm cuando se depositan sobre silicio cristalino.

#### 4.3.1.1. Preparación de las láminas

Las láminas de silicio microcristalino que se presentan en este epígrafe fueron depositadas en el sistema de RF-PECVD equipado con electrodo en ducha de *Elettrovava S.p.A.* (epígrafe 2.1.1.1), y crecidas a 13.56 MHz a

partir de una mezcla gaseosa de  $\text{SiH}_4$ , TMB, He y, en algunos casos,  $\text{H}_2$ , sobre sustratos de vidrio con un área de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ .

Se analizó, en cinco series de muestras distintas, el efecto de la presión ( $P$ ), el flujo total ( $\Phi_T$ ), la potencia de radiofrecuencia aplicada ( $RFP$ ) y la dilución, tal como se define en la ecuación (4.8), en  $\text{H}_2$  ( $D_{\text{H}_2}$ ) y He ( $D_{\text{He}}$ ). Los parámetros de depósito para las citadas series se pueden ver en la tabla 4.5. Los flujos de TMB y  $\text{SiH}_4$  se fijaron en los valores más bajos posibles permitidos por nuestros controladores de flujo para cada gas ( $\Phi_{\text{SiH}_4} = 1.5 \text{ sccm}$  y  $\Phi_{\text{TMB}} = 0.4 \text{ sccm}$ ); dado que tanto por la bibliografía (Filonovich et al., 2009) como por diversos estudios previos a este sabíamos que para obtener un material microcristalino es deseable utilizar valores elevados de la dilución en la mezcla de gases. También fijamos la temperatura de sustrato y la distancia entre electrodos en  $245^\circ\text{C}$  y  $22 \text{ mm}$ , respectivamente, con objeto de reducir el número de parámetros barridos en el estudio. Los tiempos de depósito fueron ajustados de modo que todas las muestras tuviesen un espesor similar ( $d \sim 200\text{--}300 \text{ nm}$ )<sup>4</sup>.

Aunque en general se utilizan condiciones de depósito distintas para obtener silicio microcristalino intrínseco y dopado de tipo p, en este estudio elegimos como punto de partida unas condiciones similares a las que se describe en Torres et al. (2010), donde se depositaba solamente  $\mu\text{c-Si:H(i)}$ .

La dilución correspondiente al gas X se define como:

$$D_X = 100 \cdot \frac{\Phi_X}{\Phi_T} \quad (4.8)$$

siendo  $\Phi_X$  el flujo correspondiente a dicho gas y  $\Phi_T$  el flujo total, definido como la suma de los flujos de todos los gases que son introducidos en la cámara,

$$\Phi_T = \sum \Phi_i \quad (4.9)$$

---

<sup>4</sup>Aunque el espesor típico de un emisor posterior suele ser estar entre  $\sim 15$  y  $\sim 40 \text{ nm}$ , decidimos depositar láminas más gruesas durante la optimización del material, puesto que la región más cercana al sustrato es amorfa cuando crece sobre vidrio. Esta región se denomina “capa de incubación”.

Nombre de la serie	$P$ (mTorr)	$RFP$ (W)	$D_{\text{He}}$ (%)	$D_{\text{H}_2}$ (%)	$\Phi_T$ (sccm)	$d$ (nm)
P	500-1300	100	96	0	42	$300 \pm 44$
$\Phi_T$	700	100	$>97$	0	42-92	$285 \pm 15$
Dilución	550	100	96-72	0-24	42	$205 \pm 30$
RFP1	700	40-100	96	0	42	$250 \pm 6$
RFP2	550	40-100	72	24	42	$220 \pm 20$

Tabla 4.5: Parámetros de depósito correspondientes a las cinco series de láminas de silicio microcristalino dopado de tipo p discutidas en el texto. Quedaron fijos los flujos de  $\Phi_{\text{SiH}_4} = 1.5$  sccm y  $\Phi_{\text{TMB}} = 0.4$  sccm, la temperatura  $T = 245^\circ\text{C}$  y la distancia entre electrodos  $d_{\text{ELECT}} = 22$  mm. Se ajustaron los tiempos de depósito de modo que todas las muestras tuviesen un espesor,  $d$ , similar. La dispersión en el error de  $d$  que se consigna para cada serie se debe a pequeñas variaciones del ritmo de crecimiento respecto de lo calculado en cada punto a partir de la información previa.

La concentración del gas X se define como:

$$C_X = 100 \cdot \frac{\Phi_X}{\Phi_T} \quad (4.10)$$

#### 4.3.1.2. Efecto de la presión

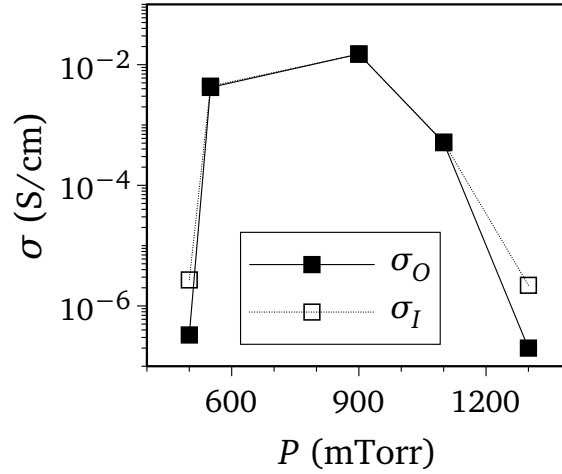
En esta serie variamos la presión de proceso ( $P$ ) entre 500 y 1300 mTorr. Las demás condiciones de depósito se muestran en la tabla 4.5 (serie “P”). Pueden verse en la figura 4.9a la conductividad de las muestras en condiciones de oscuridad,  $\sigma_O$ , y de iluminación,  $\sigma_I$ ; y en la figura 4.9b la cristalinidad (fracción cristalina Raman,  $\chi_R$ ) y la energía de activación ( $E_A$ ).

La fracción cristalina sigue la misma tendencia que la conductividad, mientras que la energía de activación sigue una tendencia opuesta, como era de esperar. Es decir, existe una región en la que tanto la conductividad como la cristalinidad alcanzan valores más elevados (entre 600 y 1000 mTorr), y justamente en esa región la energía de activación se mantiene en los valores más bajos.

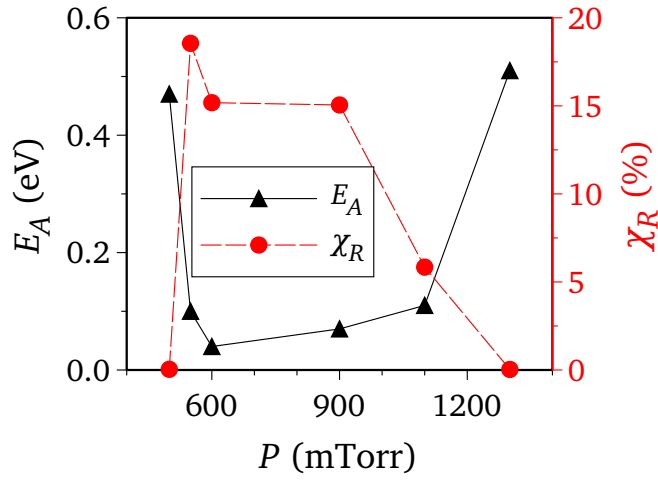
Sin embargo, los órdenes de magnitud de la conductividad son considerablemente bajos –recordemos que el objetivo es crear un BSF en la interfaz c-Si(p)/ $\mu\text{c-Si:H(p}^+)$ – posiblemente debido a unos niveles de dopado reducidos



que implican una baja densidad de portadores. Esto podría estar acentuado por la presencia de una alta densidad de defectos dentro del material, en los que quedaría atrapada una gran cantidad de portadores libres, como sugieren Finger et al. (2000).



(a) Conductividad



(b) Energía de activación y fracción cristalina

*Figura 4.9:* (a) Variación de la conductividad,  $\sigma$ , en función de la presión de proceso,  $P$ . Hemos representado la conductividad medida en condiciones de oscuridad,  $\sigma_O$ , e iluminación,  $\sigma_I$ . (b) Efecto de la presión sobre la energía de activación,  $E_A$ , y sobre la fracción cristalina Raman,  $\chi_R$ . Puede apreciarse la similitud entre la tendencia de  $\chi_R$  y  $\sigma$ .

Puede apreciarse también en cualquiera de los gráficos de la figura 4.9 la existencia de sendas transiciones entre la fase amorfa y la fase cristalina dentro de los intervalos [500, 550] y [1100, 1300] mTorr. Cuando la presión es baja (a la izquierda del primer intervalo) podemos asumir que el tiempo de residencia es menor que el tiempo de disociación (Shah, 2010), lo que provocaría una insuficiente densidad de las especies que favorecen el crecimiento microcristalino,  $\text{SiH}_3$  (Matsuda, 1999). Mientras que a presiones elevadas (a la derecha del segundo intervalo) podemos suponer que el tiempo de residencia es mucho mayor que el tiempo de disociación, lo que seguramente aumenta el bombardeo iónico que tiende a amorfizar la película en crecimiento. Por último, puede verse en la figura 4.9a que solo aparece fotosensibilidad en la conductividad cuando el material es amorfo, como era de esperar.

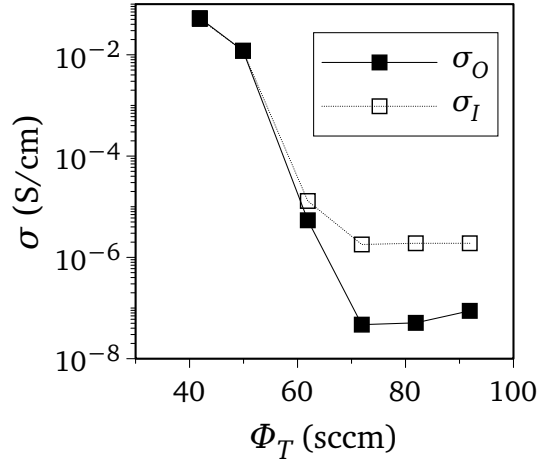
Los resultados de esta primera serie parecían indicar que, como prueban las cuatro siguientes, era una buena idea mantener la presión dentro del intervalo en que obteníamos un mejor resultado aquí, esto es, entre 550 y 700 mTorr.

#### 4.3.1.3. Efecto del flujo total

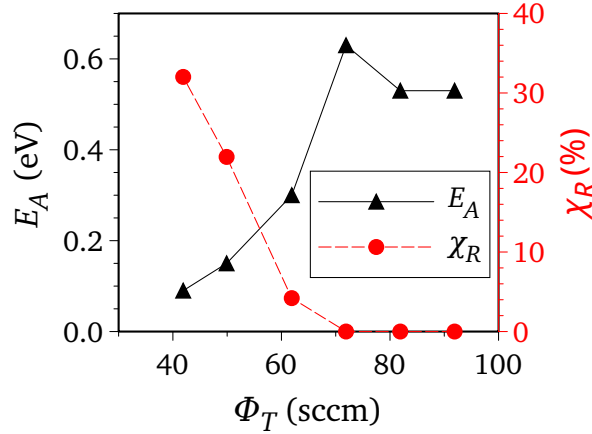
La relación  $\frac{RFP}{\Phi_T}$  da cuenta de la energía disponible por molécula y, en consecuencia, determina el régimen de depleción. En general, se observa que un régimen de alta depleción de silano favorece el crecimiento microcristalino (Saadane et al. (2003); Bugnon et al. (2009)). Se puede conseguir un plasma en régimen de alta depleción bien aumentando la potencia aplicada o bien disminuyendo el flujo total dentro de la cámara.

En efecto, como se puede observar en la figura 4.10, correspondiente a la serie “ $\Phi_T$ ” de la tabla 4.5, cuando disminuye el flujo total se puede deducir que aparece una cantidad apreciable de microcristales dentro del material, atendiendo a la variación de los valores de conductividad, cristalinidad y energía de activación. De hecho, se aprecia una transición completa en la estructura del material (de amorfa a microcristalina) cuando disminuye el flujo total de 70 a 50 sccm. Además, para el valor más bajo de  $\Phi_T$  que somos capaces de alcanzar con nuestro sistema de depósito (41.9 sccm dado el límite inferior

impuesto por los controladores de flujo de cada gas), la conductividad y la energía de activación presentan un máximo y un mínimo, respectivamente, ambos asociados al máximo que alcanza la fracción cristalina; esto también ha sido observado por otros autores (Song et al., 2000).



(a) Conductividad



(b) Energía de activación y fracción cristalina

*Figura 4.10:* (a) Variación de la conductividad medida en condiciones de oscuridad,  $\sigma_O$ , e iluminación,  $\sigma_I$ , en función del flujo total,  $\Phi_T$ . Puede apreciarse una transición de varios órdenes de magnitud entre 50 y 70 sccm, asociada a un cambio de composición del material (amorfo para valores de  $\Phi_T \gtrsim 70$  sccm y microcristalino para  $\Phi_T \lesssim 50$ ); como puede deducirse de (b) tanto por los valores de  $E_A$  como de  $\chi_R$ .

La reducción del flujo total incrementa el tiempo de residencia de los gases dentro de la cámara cuando la presión se mantiene constante. Esto aumenta, por una parte, la probabilidad de disociación de las moléculas de silano por impacto electrónico, lo cual implica un ascenso de la probabilidad de formación de precursores cristalinos. Por otra parte, un tiempo de residencia mayor aumenta la probabilidad de excitación del He, dando lugar a estados metaestables  $\text{He}^*$ . La energía liberada por la desexcitación de dichos estados hacia su estado fundamental cuando alcanzan la superficie es transferida a la red de la lámina en crecimiento, y contribuye a romper enlaces Si–Si débiles en los bordes de grano y en el tejido amorfo, creando nuevos enlaces más fuertes (Bhattacharya y Das, 2007). Además, el aumento del tiempo de residencia implica velocidades de depósito menores, lo que permite a los precursores alcanzar posiciones favorables y aumentar la cristalinidad del material (Torres et al., 2010).

#### 4.3.1.4. Efecto de la dilución

En la tabla 4.6 mostramos una comparación del efecto de la dilución, en  $\text{H}_2$  y en He, sobre la fracción cristalina correspondiente a la serie de muestras denominada “Dilución” en la tabla 4.5. Estas muestras fueron depositadas a partir de plasmas diluídos con diferentes concentraciones de cada gas. Como puede verse, los resultados corroboran que la presencia de  $\text{H}_2$  dentro de la cámara ayuda considerablemente en la formación de microcristales, lo cual conduce a un material con una fracción cristalina mayor.

$D_{\text{He}}$ (%)	$D_{\text{H}_2}$ (%)	$\chi_R$ (%)
95.5	0.0	18.6
83.5	11.9	56.1
71.6	23.9	55.1

Tabla 4.6: Fracción cristalina Raman de tres muestras depositadas a partir de plasmas diluídos con valores diferentes de  $D_{\text{H}_2}$  y  $D_{\text{He}}$ .

Los espectros medidos por elipsometría de estas mismas muestras confirman los resultados anteriores (véase la figura 4.11). Puede apreciarse de

forma cualitativa que la señal en los puntos críticos  $E_1$  (3.5 eV) y  $E_2$  (4.3 eV) se incrementa cuando sustituimos He por  $H_2$ . Esto constituye un indicio del paso a la fase cristalina (Logothetidis, 1989; Wakagi et al., 1998; Losurdo et al., 2000)<sup>5</sup>.

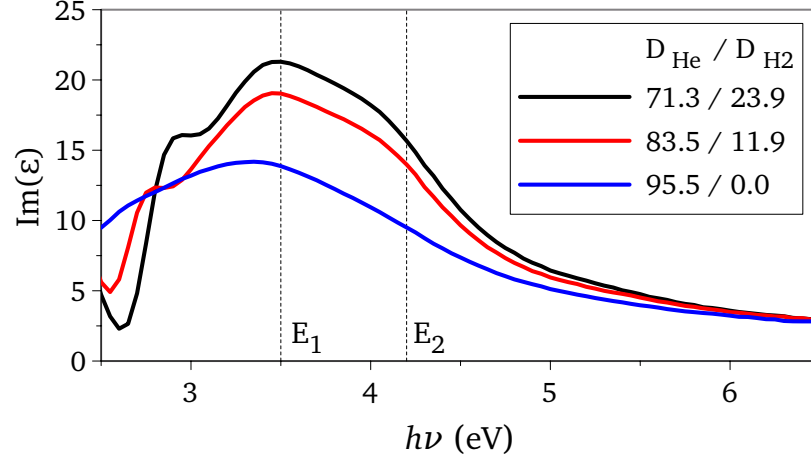


Figura 4.11: Medida de la parte imaginaria de la función dieléctrica,  $Im(\epsilon)$ , para las tres muestras depositadas en presencia de diferentes proporciones de dilución. Se observa un incremento en la señal para los puntos críticos  $E_1$  (3.5 eV) y  $E_2$  (4.3 eV), correspondientes a transiciones entre bandas, con el aumento de  $D_{H_2}$ .

Por otra parte, podemos ver en la figura 4.12 la comparación entre dos series de muestras en las que variamos la potencia de RF. En la primera serie, denominada “RFP1”, depositamos las muestras a una presión de 550 mTorr y únicamente utilizamos He como diluyente. En la segunda serie, llamada “RFP2”, la presión de proceso fue 700 mTorr y añadimos  $H_2$  a la mezcla de gases (además del He). Utilizando ambas series pudimos analizar de nuevo el efecto que produce la introducción de cada diluyente en la cámara de depósito, aceptando que, por lo que vimos en el epígrafe 4.3.1.2 (y en la figura 4.9),

<sup>5</sup>La función dieléctrica  $\epsilon$ , que representa la respuesta óptica lineal a nivel macroscópico de un material, está íntimamente relacionada con la estructura de bandas electrónicas del mismo. Las formas que pueden observarse en la función dieléctrica se atribuyen principalmente a las transiciones entre bandas (puntos críticos). Los puntos críticos  $E_1$  y  $E_2$  corresponden a las dos transiciones entre bandas que se observan con más claridad en la parte imaginaria de la función dieléctrica,  $\epsilon_2$  o  $Im(\epsilon)$ , del silicio cristalino, la primera a lo largo de la dirección  $\Delta$  (plano  $\langle 111 \rangle$ ) y la segunda en el eje  $X$  de la zona de Brillouin. Para una descripción más amplia sobre las transiciones en el c-Si véase Lautenschlager et al. (1987).

la diferencia entre los valores de la presión de ambas series no afecta significativamente a la conductividad ni a la energía de activación de las láminas. Se observa, independientemente de la potencia aplicada, un aumento de la cristalinidad y la conductividad de las láminas cuando añadimos  $H_2$  a la mezcla gaseosa.

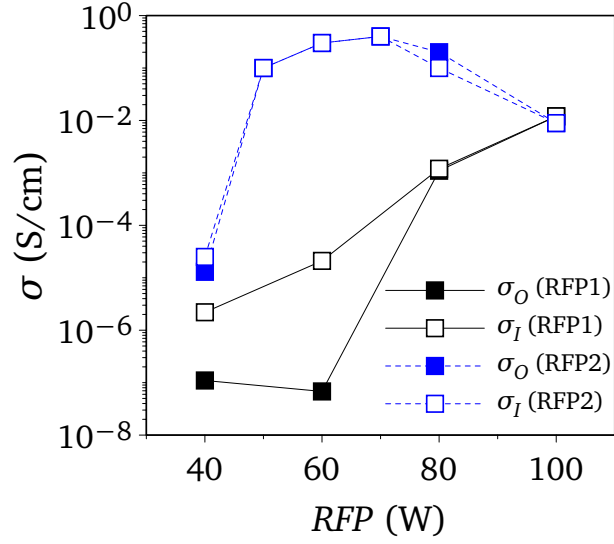
Como apuntábamos anteriormente, diferentes estudios previos muestran que el  $H_2$  favorece la formación de precursores cristalinos (Goldbach et al., 2006; Vavrunková et al., 2009), e incluso algunos mencionan que podría actuar como pasivante en los bordes de grano (Finger et al., 2004). Podemos deducir entonces que la inclusión de  $H_2$  como diluyente facilita el crecimiento cristalino de los núcleos iniciales, lo cual coincide con los resultados de estudios anteriores similares (Saadane et al., 2003; Klein et al., 2004).

#### 4.3.1.5. Efecto de la potencia de RF

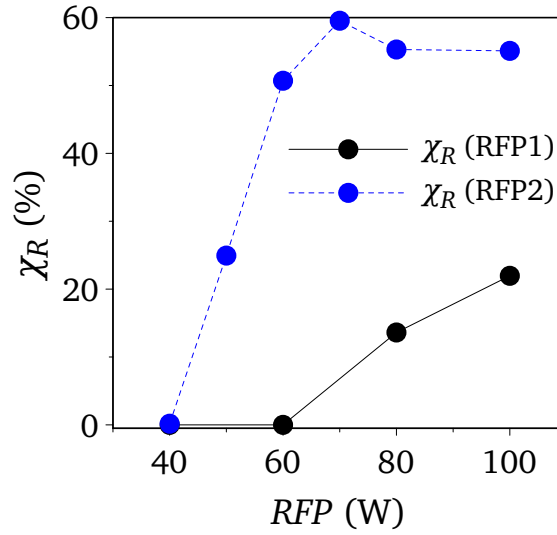
Variando *RFP* se pueden explorar nuevas condiciones de depleción. Cuando la potencia es elevada, la fracción cristalina del material resulta ser más alta, gracias a una mayor presencia de precursores cristalinos (Vetterl et al., 2000). Y además, si se introducen átomos de He en el plasma, se produce un aumento de la generación de estados metaestables,  $He^*$ . La transferencia energética hacia la superficie en crecimiento, provocada por la desexcitación de dichos estados, favorece también la formación de núcleos precursores del crecimiento cristalino (Bhattacharya y Das, 2007). Por otra parte, el aumento de *RFP* implica un incremento de la probabilidad de disociación de las moléculas de TMB, dando como resultado una concentración más alta de boro en estado atómico dentro del plasma. Puesto que la cristalinidad de la red favorece la incorporación de B en el material, el incremento de *RFP* puede inducir un ascenso de los niveles de dopado, aunque una potencia demasiado elevada genera mayor densidad de iones cargados que pueden dañar o introducir defectos en la estructura del material (Torres et al., 2010).

En el caso de la serie “RFP1”, en la que solamente se utilizó He como diluyente (véase tabla 4.5), la fotosensibilidad prácticamente desaparece para  $RFP \geq 80$  W, como puede verse en la figura 4.12a, gracias probablemente

a un dopado más eficiente por el efecto descrito anteriormente. También se observa un incremento de la cristalinidad con  $RFP$  en la figura 4.12b.



(a)



(b)

Figura 4.12: Puede verse la variación con la potencia de radio-frecuencia de (a) la conductividad en condiciones de oscuridad,  $\sigma_O$ , e iluminación,  $\sigma_I$ , y (b) la fracción cristalina Raman,  $\chi_R$ , de las láminas correspondientes a dos series: “RFP1” con dilución en He y “RFP2” con dilución en He+H<sub>2</sub>.

En la serie “RPF2” se añadió un pequeño flujo de hidrógeno a la mezcla de gases (véase tabla 4.5). En este caso se obtienen conductividades y fracciones cristalinas más elevadas que en la serie “RFP1”, para valores similares de la potencia. La presencia de  $H_2$  en la mezcla impulsa la generación de iones  $H^+$  dentro del plasma. Esto favorece la formación de microcristales y, dado que una cristalinidad mayor facilita la difusión de átomos de B dentro de la red, el dopado es más eficiente. Por eso aumenta  $\sigma$  y disminuye la fotosensibilidad. Por otra parte, una *RFP* demasiado alta provoca una caída de la conductividad de un orden de magnitud (figura 4.12a), probablemente debido a un bombardeo iónico excesivo que provoca daños superficiales en la lámina en crecimiento. Esta interpretación es consistente tanto con la evolución de la fracción cristalina Raman (Figs. 4.12b y 4.13) como con las medidas de elipsometría (que se analizan a continuación).

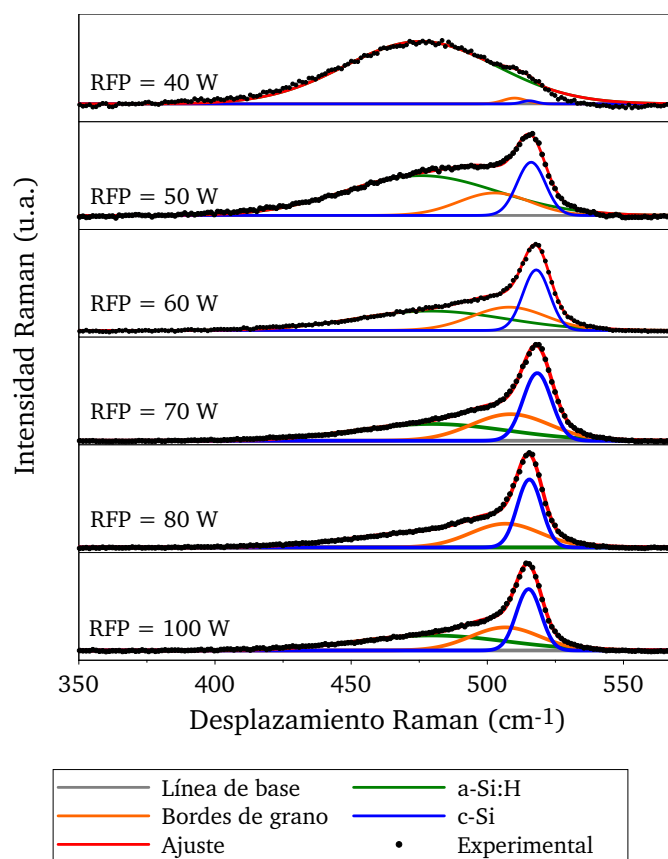
En la tabla 4.7 se muestra un resumen esquemático de los resultados del modelizado óptico de los espectros elipsométricos, realizados con la ayuda del Dr. G. Bruno y la Dra. M. Losurdo del IMIP-CNR de Bari, para cuatro de las muestras con espesores comparables de la serie “RFP2” (véase el epígrafe 2.2.1.5 donde se explica el proceso de ajuste para los espectros de SE).

En general encontramos un acuerdo aceptable (con desviaciones inferiores al 20 %) entre los espesores obtenidos a partir del ajuste de los espectros de SE y de los espectros de transmitancia y reflectancia, habida cuenta de que estos últimos se miden sobre superficies sensiblemente mayores que aquellos.

También observamos que existe una correlación entre el espesor de la capa de incubación, la velocidad de crecimiento y la conductividad. En efecto, las dos muestras preparadas aplicando los valores centrales de potencia en la serie “RFP2” (60 y 70 W) tienen la capa de incubación más gruesa, las velocidades de crecimiento más altas y también las conductividades mayores. El aumento de la potencia aplicada al plasma implica, por una parte, un incremento del bombardeo iónico que retrasa el comienzo del régimen de crecimiento cristalino y por tanto aumenta el grosor de la capa de incubación; por otra parte, supone un mayor ritmo de disociación de las moléculas presentes en el plasma, que conduce a ritmos de crecimiento más elevados. La eficiencia



del dopado también aumenta con la potencia, y por tanto también lo hace la conductividad. Sin embargo, cuando los valores de la potencia superan los 70 W, la capa de incubación se hace más fina, se reduce la velocidad de crecimiento y disminuye la conductividad. Posiblemente dicho valor de la potencia constituye un punto de equilibrio entre el bombardeo iónico y el ritmo de disociación de las moléculas, de manera que para valores mayores de la potencia la capa de incubación se hace más fina (por un bombardeo mayor) y la velocidad de crecimiento menor (por un ritmo de disociación más lento); además el incremento del bombardeo iónico reduce la cristalinidad y la eficiencia del dopado, y por tanto la conductividad.



*Figura 4.13:* Espectros Raman de las muestras realizadas a diferentes *RFP*, correspondientes a la serie “RFP2”. Se representa la línea de base sustraída a cada espectro, para su ajuste, y las tres componentes de éste: “a-Si:H”, “Bordes de grano” y “c-Si”, que representan la contribución de la fase amorfa, los bordes de grano de los microcristales y la fase cristalina, respectivamente.

La capa superficial de la mayor parte de muestras tiene una proporción del 50 % de fase “porosa”, que representa una zona sin material. Esto está asociado normalmente a una superficie rugosa con forma de sierra o similar.

Conviene aclarar que en el dispositivo final ensayado en este trabajo utilizamos láminas de espesor bastante más bajo (del orden de 30 nm). La  $E_A$  del material depositado sobre vidrio depende fuertemente del espesor, debido al mayor peso que cobra la capa de incubación en las láminas más finas, pues para espesores mayores existe una fase cristalina mejor formada que contribuye a la disminución de  $E_A$  (Goldbach et al., 2006). Sin embargo, dado que en los dispositivos la lámina de  $\mu\text{c-Si:H}$  fue depositada obviamente sobre c-Si y no sobre vidrio, lo más probable es que la fase de incubación sea mucho menor, como lo prueba el buen resultado obtenido en la célula.

	<b><i>RFP</i> (W)</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>100</b>
<i>Capa superficial</i>	$d_{SE}$ (nm)	9	8	7	4
	porosa (%)	55	44	52	50
	$\mu\text{c-Si}$ (%)	30	12	37	3
	a-Si (%)	15	44	11	47
<i>Seno del material</i>	$d_{SE}$ (nm)	139	159	121	135
	porosa (%)	3	0	0	9
	$\mu\text{c-Si}$ (%)	10	69	65	64
	a-Si (%)	87	31	35	27
<i>Capa de incubación</i>	$d_{SE}$ (nm)	41	72	64	17
	porosa (%)	33	0	4	0
	a-Si (%)	67	100	96	100
TOTAL	$d_{SE}$ (nm)	189	239	192	156
	$d_{OPT}$ (nm)	206	256	228	180
	$V_C$ (Å/s)	0.69	0.85	0.76	0.60

*Tabla 4.7:* Estructuras de capas obtenidas a partir del ajuste de los espectros de SE mediante BEMA para cuatro láminas de la serie “RFP2”. Hemos supuesto que el material consta de tres capas: una inferior que representa la capa de incubación, una central que representa el seno del material, y otra superficial que representa la rugosidad de la lámina (50 % intersticios o poros, en promedio). Se muestra en la primera fila el valor de la potencia aplicada para el depósito de cada muestra.  $d_{SE}$  es el espesor calculado mediante el ajuste de los espectros de elipsometría.  $d_{OPT}$  espesor calculado por métodos ópticos (a partir de los espectros de R y T, y medido en una zona mayor que la usada para el experimento de SE).  $V_C$  es el ritmo de crecimiento calculado a partir de  $d_{OPT}$ .

Por último, cabe señalar que cuando se aplicaron valores demasiado altos de la potencia (típicamente por encima de 100 W) se obtuvieron láminas con una adherencia muy pobre, hecho que también puede ser explicado por el incremento del bombardeo iónico en la superficie (Shah, 2010).

Según los resultados de las series discutidas en esta sección, nos pareció justificado elegir como óptimas las siguientes condiciones de depósito: una presión de 550 ó 700 mTorr, indistintamente, porque en ese intervalo las propiedades de las láminas parecían iguales; un flujo total de 41.9 sccm, por las mejores conductividades y energías de activación en la serie de  $\Phi_T$ ; una potencia de 70 W, porque es donde mejores conductividades obtuvimos para la máxima fracción cristalina que alcanzamos en todas las series; una  $D_{He}$  de 71.59 % (y  $D_{H_2}$  de 23.87 %), porque conseguimos la mayor fracción cristalina (tabla 4.6 y figura 4.12b) y una mejor conductividad (figura 4.12a). Estas condiciones corresponden a unas concentraciones de  $SiH_4$  y TMB de  $C_{SiH_4} = 3.58$  % y  $C_{TMB} = 0.96$  %, respectivamente.

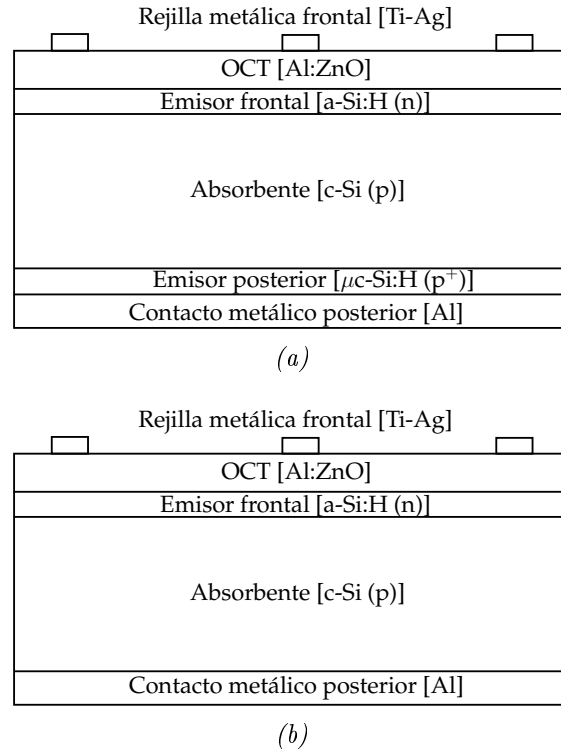
La muestra depositada con las condiciones anteriores resultó tener una conductividad  $\sigma_O = \sigma_I = 0.4$  S/cm, una fracción cristalina  $\chi_R = 59.5$  %, y una energía de activación  $E_A = 0.07$  eV.

#### 4.3.2. Primeras células

El objetivo de la optimización del material sobre vidrio expuesta en la subsección anterior era desarrollar un material con el nivel de dopado suficiente para formar una unión posterior p-p<sup>+</sup> capaz de repeler los portadores minoritarios (e<sup>-</sup>) que llegan a la parte posterior del absorbente, para que tengan una nueva oportunidad de ser colectados en la unión p-n frontal.

En la figura 4.14 se muestra la estructura de los dispositivos con (4.14a) y sin (4.14b) emisor posterior estudiados en esta subsección. Ambos tipos de células fueron procesados sobre obleas de silicio monocristalino pulido de tipo CZ con orientación  $\langle 100 \rangle$ . Sobre dichas obleas se depositó un emisor de  $\sim 12$  nm de a-Si:H(n), un OCT de  $\sim 80$  nm y una rejilla metálica frontal constituida por una bicapa metálica de Ti y Ag con  $N = 3$  dedos y  $F_S = 8.1 \pm 0.9$  %. En la figura 4.14a aparece un dispositivo que tiene un

emisor de  $\mu\text{c-Si:H}(\text{p}^+)$  entre la oblea de  $\text{c-Si}(\text{p})$  y la capa posterior de Al. El contacto posterior en los dispositivos sin emisor posterior (véase figura 4.14b) constaba de una lámina de aluminio, previamente termalizada para conseguir un contacto óhmico entre la oblea y el Al (véase la sección 3.4.3).



*Figura 4.14:* Esquema transversal de una célula de SHJ con (a) y sin (b) emisor posterior de silicio microcristalino dopado de tipo  $\text{p}^+$  (BSF).

Puede apreciarse en la tabla 4.8 un aumento de  $V_{OC}$ , seguramente causado por un incremento del potencial interno,  $V_{bi}$ , debido a la presencia del BSF. También puede observarse que  $J_{SC}$  mejora en presencia del BSF, debido probablemente a una disminución de la recombinación de los portadores minoritarios en la parte posterior, que son devueltos a la parte frontal, donde son mayoritarios y su probabilidad de recombinación es menor.

Es importante destacar que estos resultados se obtuvieron en una célula con sustrato pulido y sin capa amortiguadora frontal; cabe suponer razona-

$d_{\mu c-Si:H}$ (nm)	$J_{SC,A_{act}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF (%)	$\eta_{A_{act}}$ (%)
0	30.0±1.5	572±3	72±3	12.3±0.4
30	34.7	603	71	15.0

*Tabla 4.8:* Tabla comparativa entre las magnitudes fotovoltaicas promedio de la serie de células estándar, preparada para analizar las mejoras en la parte posterior de nuestras células, y de una célula con emisor posterior microcristalino ( $d_{\mu c-Si:H} = 30$  nm). Todas tienen el mismo tipo de contacto frontal.

blemente que si se utilizara un sustrato texturado y una capa amortiguadora, tanto  $J_{SC}$  como  $V_{OC}$  podrían mejorar notablemente.

Puede verse en la figura 4.15 la comparación entre las curvas  $J - V$  y las IQE de dos células con y sin emisor posterior de silicio microcristalino dopado de tipo p. En la figura 4.15a se aprecia claramente la mejora de la corriente de cortocircuito y de la tensión de circuito abierto, mientras que en la figura 4.15b se hace evidente la mejora general de la colección y, en particular, el ensanchamiento de la eficiencia cuántica en el extremo infrarrojo debido a la reducción de la recombinación de minoritarios en la cara posterior.

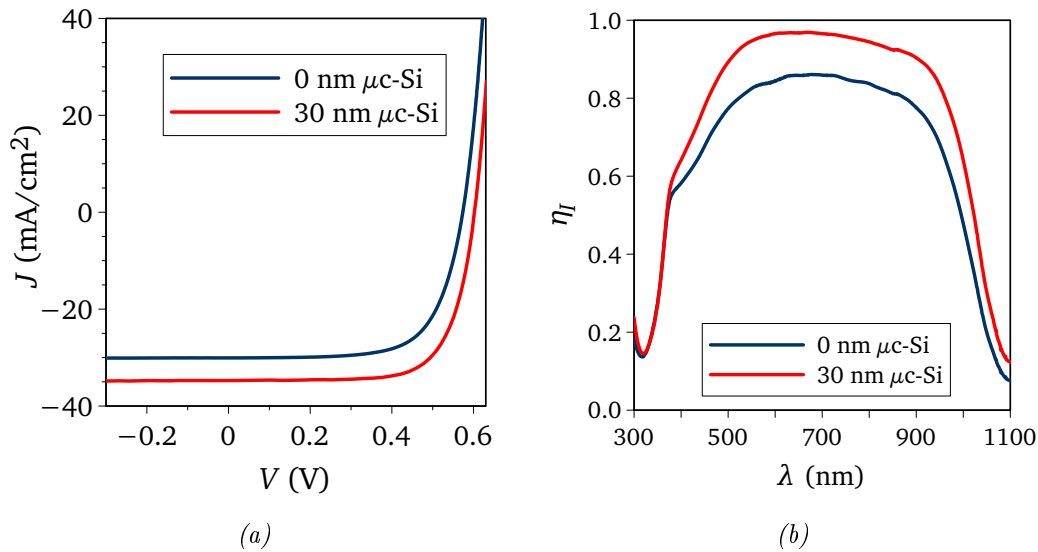


Figura 4.15: (a) Característica  $J - V$  y (b) eficiencia cuántica interna correspondientes a dos células iguales que se diferencian por la presencia o no de un emisor posterior de  $\mu\text{c-Si(p)}$  de 30 nm de espesor.

## 4.4. Sumario

En este capítulo hemos mostrado dos caminos diferentes para mejorar el contacto posterior de las células de SHJ.

Por una parte abordamos la técnica de microsinterizado láser o LFC. Para ello analizamos la influencia de las condiciones de preparación de los contactos en las propiedades eléctricas y morfológicas de los mismos. Encontramos que basta con un espesor de aluminio de 200 nm para obtener buenos contactos, lo cual es una ventaja desde el punto de vista industrial. Conseguimos resistencias de contacto por debajo de  $1.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  utilizando espesores de la capa pasivante de a-Si:H(i) entre 50 y 120 nm, aplicando fluencias del láser entre 0.5 y  $1.5 \text{ J/cm}^2$ .

Demostramos la viabilidad de este tipo de contactos para su aplicación en células de SHJ, aunque los mejores resultados obtenidos adolecían de unas bajas fracciones de área contactada y arrastraban la mala calidad de las obleas utilizadas en este trabajo. Aunque en un principio sospechamos de una mala pasivación, pudimos demostrar, depositando la misma capa pasivante

(en un mismo proceso) sobre otros sustratos (CZ y FZ, tipo p y tipo n), que se lograban tiempos de vida superiores a los que se obtenían con las mencionadas obleas.

Por otra parte, optimizamos sobre vidrio silicio microcristalino dopado de tipo p, con el propósito de utilizarlo como emisor posterior para crear un campo retrodifusor en células de SHJ. Después de variar diferentes parámetros de depósito (presión, flujo total, dilución y potencia de radiofrecuencia) conseguimos un material con una energía de activación  $E_A = 0.07$  eV, una conductividad  $\sigma = 0.4$  S/cm y una cristalinidad  $\chi_R = 59.5\%$ . Los buenos resultados obtenidos en los dispositivos hacen pensar que, a pesar de que los emisores efectivamente utilizados en las células eran mucho más finos que las láminas optimizadas sobre vidrio, la energía de activación y la cristalinidad no eran peores; probablemente por la disminución del espesor de la capa de incubación cuando se deposita sobre c-Si.

Las primeras células con emisor posterior revelaron una mejora en la corriente de cortocircuito, la tensión de circuito abierto y la eficiencia. De nuevo, seguro que estas células habrían sido mejores si se hubieran utilizado obleas de calidad de grado solar.

# Capítulo 5

## Conclusiones

*Lo que sabemos es una gota de agua; lo  
que ignoramos es el océano*

Isaac Newton

A continuación puede encontrarse un resumen de los resultados más destacados y las conclusiones obtenidas durante el trabajo presentado en esta tesis.

### 5.1. Procedimiento Experimental

- En el capítulo 2 (epígrafe 2.2.2.5) mostramos la versatilidad del **sistema de medidas LBIC** para analizar el comportamiento punto por punto de diferentes tipos de dispositivos fotovoltaicos, así como la influencia de diferentes factores sobre la calidad de las medidas/imágenes obtenidas.
- También en el capítulo 2 (sección 2.3) expusimos una serie de métodos de **cálculo de la resistencia serie**. Concluimos que el método más adecuado para nuestras células y objetivos era el de comparación entre las curvas  $J - V$  medidas en oscuridad y en iluminación.



## 5.2. Contacto Frontal

- En el capítulo 3 (sección 3.2) propusimos un modelo que describe los **mecanismos** que gobiernan la **colección de portadores de carga en las células de heterounión de silicio**, alternativo al modelo tradicional utilizado para describir los mecanismos de transporte en las células convencionales de silicio con emisor difundido. Las diferencias fundamentales entre ambos tipos de células obligan a reconsiderar los mecanismos de transporte de los portadores de carga en los dispositivos de heterounión. En el caso de las células de SHJ debe considerarse la elevada probabilidad de recombinación de los portadores en el emisor frontal amorfo. La *hipótesis principal* es que *el transporte de los portadores en el absorbente cristalino se produce básicamente por difusión*. A partir de dicha hipótesis se deduce que, cuando no existe OCT, la probabilidad de colección de los portadores disminuye con la distancia entre el contacto metálico y el punto del emisor en el que emergen. Nuestras hipótesis fueron confrontadas con los datos experimentales obtenidos a partir de medidas de *eficiencia cuántica interna* y *LBIC*, que confirmaron la validez del modelo propuesto, *mostrando experimentalmente que en las células de SHJ que no tienen OCT la eficiencia cuántica disminuye al alejarse de los contactos, dando lugar a una eficiencia cuántica media inferior a la de las células con OCT. Este efecto equivale a la reducción del área efectiva de colección del dispositivo*.
- También en el capítulo 3 (sección 3.3) desarrollamos un **modelo semi-empírico de la resistencia serie** de los dispositivos de SHJ. El *objetivo* era *optimizar el contacto frontal* (es decir, el OCT y la rejilla metálica frontal) en este tipo de células. Para ello debe encontrarse un *equilibrio entre las pérdidas por sombreado*, representadas por  $F_S$ , y *las pérdidas eléctricas*, representadas por  $R_S$ . La influencia de los diferentes parámetros (resistencia de hoja del OCT, dimensiones de la rejilla o la resistividad de los metales, entre otros), sobre la resistencia serie

fue cuantificada mediante el modelo citado. Así, pudimos establecer a priori qué parámetros variar para mejorar nuestro contacto frontal.

- Como parte de la mejora del contacto frontal desarrollamos y **optimizamos un OCT (AZO)** mediante pulverización catódica (ver 3.4.1), con una resistividad de  $(9.4 \pm 0.5) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ; reflectancia hemisférica, ponderada en el intervalo  $[400, 1100] \text{ nm}$ ,  $R_{HEM,P} = 11.7 \pm 0.2\%$ ; y homogeneidad 0.08 en una oblea circular de 4 pulgadas de diámetro.
- La **combinación de metales** depositados por evaporación también fue optimizada (ver 3.4.2). Determinamos que la mejor combinación eran 20 nm de Ti y 150 nm de Ag, con una resistencia de contacto de 47 m $\Omega$ .
- Variamos dos parámetros (número y anchura de los dedos) de la **rejilla metálica** siguiendo los resultados del modelo de la resistencia serie (ver 3.4.3). Las dos mejores rejillas tenían sendas parejas de valores  $(N, W_F) = (3, 0.15 \text{ mm})$  y  $(4, 0.37) \text{ mm}$ . Sin embargo, quedó claro que *para optimizar la rejilla deberían añadirse más dedos y depositarlos mediante alguna técnica que permitiese disminuir al máximo su anchura.*

### 5.3. Contacto Posterior

- En el capítulo 4 (sección 4.2) analizamos el efecto que tenía la fluencia del láser sobre las propiedades eléctricas y morfológicas de los contactos realizados mediante **microsinterizado láser o LFC**. Encontramos que para obtener buenos contactos era suficiente depositar una capa posterior de aluminio de 200 nm, un dato favorable desde el punto de vista industrial. También redujimos la *resistencia de contacto hasta valores menores que 1.5 m $\Omega \cdot \text{cm}^2$* , utilizando capas pasivantes de silicio amorfo hidrogenado no dopado, a-Si:H(i), con espesores entre 50 y 150 nm, aplicando fluencias del láser entre 0.5 y 1.5 J/cm $^2$ .

- Las **células contactadas posteriormente mediante LFC** no presentaron mejoras respecto de las estándar (véase subsección 4.2.3) debido a la *baja calidad*, ya comentada, *de las obleas de tipo “p”* utilizadas en este trabajo, lo que resultó un *factor limitante* de primer orden en su eficiencia.
- En la sección 4.3 optimizamos (sobre vidrio) láminas de **silicio microcristalino dopado de tipo p**, con el propósito de utilizarlo como emisor posterior en células de SHJ. La optimización mediante la variación de diferentes parámetros de depósito como la presión, el flujo total, la dilución y la potencia de radiofrecuencia, permitió conseguir un material cuyos valores de energía de activación, conductividad y cristalinidad fueron, respectivamente:  $E_A = 0.07$  eV,  $\sigma = 0.4$  S/cm y  $\chi_R = 59.5\%$ .
- Las primeras **células** realizadas **con un emisor posterior microcristalino** revelaron una mejora tanto en  $J_{SC}$  como en  $V_{OC}$ , lo que implicó un aumento de la eficiencia hasta el 15 % (ver subsección 4.3.2); lo que se puede considerar un resultado muy bueno habida cuenta de las deficiencias, ya mencionadas, de las obleas que se utilizaron, y considerando que en todo momento se usaron obleas con superficies pulidas.

## Capítulo 6

# Líneas futuras de investigación

*¿Por qué esta magnífica tecnología científica, que ahorra trabajo y nos hace la vida mas fácil, nos aporta tan poca felicidad? La respuesta es esta: Simplemente, porque aún no hemos aprendido a usarla con tino.*

Albert Einstein

En el futuro, sería recomendable continuar la investigación en los siguientes temas.

### 6.1. Procedimiento experimental

- Incorporar en el sistema de LBIC un sistema de precisión óptica que permita reducir el haz láser a dimensiones del orden de unas pocas micras.

### 6.2. Contacto Frontal

- Podría desarrollarse un modelo numérico, probablemente basado en cálculos de elementos finitos, que permitiera entender a un nivel más

fundamental los mecanismos de transporte y colección que se producen en los dispositivos. De esta manera el modelo desarrollado en la sección 3.2 podría ser más preciso a la hora de diseñar la rejilla frontal más adecuada para las células de heterounión de silicio.

- Es posible que, mediante el modelo numérico citado, también pudiera encontrarse la justificación teórica del valor 0.4 del parámetro fenomenológico  $k$ , introducido en el modelo de  $R_S$  cuando se consideran los mecanismos de colección transversal.
- Para conseguir unos dedos metálicos más estrechos que los que hemos desarrollado, es preciso elegir técnicas que permitan obtener líneas metálicas más finas, posiblemente mediante algún método alternativo a la evaporación térmica como la pulverización catódica.
- Finalmente, aunque no se discutió en el capítulo 3 en razón del enfoque del mismo en el contacto frontal, parece claro que sería esencial introducir una capa amortiguadora frontal entre el emisor y el absorbente para conseguir valores más elevados de la tensión de circuito abierto.

### 6.3. Contacto Posterior

Respecto a la técnica de LFC:

- Sería interesante probar diferentes tipos de materiales pasivantes como  $\text{SiO}_x$ , o a-SiC:H.
- Las capas metálicas evaporadas deberían ser sustituidas por láminas depositadas mediante alguna técnica de PVD (por ejemplo por pulverización catódica) para obtener un material más uniforme y homogéneo. Además, sería más fácil controlar el espesor del mismo.
- Probar valores más elevados de la fracción de área contactada ( $f_C$ ), reduciendo la distancia entre contactos puntuales, pero siempre llegando a un equilibrio entre  $f_C$  y el deterioro de capa pasivante posterior.

Respecto a las células de doble unión:

- Variar algunos de los parámetros de preparación del silicio microcristalino, como la temperatura, la distancia entre electrodos o la frecuencia de RF, puesto que son parámetros que afectan de manera importante al régimen de crecimiento.
- Realizar series de células variando los parámetros anteriores explorados en láminas.
- Combinar el emisor posterior con una capa amortiguadora en la parte frontal, e incluso también en la parte posterior, con objeto de pasivar ambas interfaces. Aunque existe un riesgo de deterioro de la capa amortiguadora posterior cuando se deposita el emisor microcristalino sobre la misma.
- Probar en células con sustratos texturados, con la idea de mejorar la corriente de cortocircuito de nuestros dispositivos. El objetivo sería fabricar el mismo tipo de células utilizando obleas texturadas, lo cual implicaría incorporar pasos de limpieza adicionales y un ajuste en los tiempos de depósito de las diferentes capas que forman las células de heterounión.

Por último, una vez conocidos los problemas asociados a la calidad de las obleas y su repercusión en la pasivación de las superficies, existen buenas razones para suponer que si se preparan nuevas células como las ensayadas en este trabajo (tanto aquellas preparadas con LFC como las que tienen un emisor posterior microcristalino), sobre mejores sustratos, las características mejorarán notablemente. Por tanto:

- Repetir las células de heterounión mostradas en este capítulo preparadas con obleas de calidad solar es uno de los objetivos a corto plazo.



## Apéndice A

# Resolución analítica del circuito asociado a las células de SHJ

**RESUMEN:** Se muestra la resolución analítica, utilizando el teorema de Kennelly, del circuito asociado a una célula de SHJ con una rejilla metálica de  $N$  dedos, para  $N \in [1,8]$ , y se compara con la predicción del modelo que presentamos en la sección 3.3. La discrepancia entre los valores obtenidos para la resistencia serie mediante ambos métodos resulta ser muy baja, lo cual permite considerar correcta la hipótesis sobre la que se basa el citado modelo.

Como señalamos en la sección 3.3.1, la resolución analítica del circuito completo de la figura 3.7 asociado a una célula de heterounión se complica gradualmente según aumenta el número de dedos ( $N$ ) de la rejilla frontal, incluso para valores de  $N$  relativamente bajos. Aunque en principio sería posible calcular la resistencia equivalente para cualquier  $N$  mediante un proceso iterativo que aplica sucesivamente el teorema de Kennelly (1899, 1923) desde  $N = 2$  en adelante, solo llegamos hasta  $N = 8$  debido a lo tedioso del cálculo, y a que no nos llevaba a ninguna dependencia funcional útil de  $R_S$  con los parámetros geométricos y las conductividades de los elementos integrantes del contacto frontal.



El proceso de cálculo comienza resolviendo el circuito para  $N = 1$ , que simplemente consiste de cuatro resistencias conectadas en paralelo dos a dos ( $R'_U$  con  $R'_U$  y  $\frac{R_B}{2}$  con  $\frac{R_B}{2}$ ) y luego conectadas en serie. Como se puede ver en la figura A.1 la solución es trivial; hemos definido  $a = \frac{R'_U}{2}$  y  $c = \frac{R_B}{N+1}$  por conveniencia para que, definiendo luego  $b = \frac{R_U}{2}$ , estas constantes iniciales mantengan el mismo significado para todo  $N$ . A continuación el proceso de cálculo es también formalmente sencillo: consiste en convertir sucesivamente los triángulos de resistencias ( $\Delta$ ) que van apareciendo para  $N > 1$  en estrellas de resistencias (Y), ya que según el citado teorema existe una equivalencia matemática entre ambas disposiciones. En las figuras A.2 a A.4 se detalla el proceso de cálculo para  $N \in \{2, 4\}$ , aunque llegamos a aplicar este proceso iterativo hasta  $N = 8$ .

No obstante, las expresiones que se obtienen,  $R_{S,Knl}(N > 1)$ , no ofrecen una información útil sobre la dependencia funcional de la resistencia serie con los parámetros geométricos de la rejilla frontal ni con las conductividades de los metales o del OCT: hasta donde fuimos capaces de llegar no encontramos ninguna expresión general analítica en función de parámetros como  $N$  o  $W_F$ , tal como sí logramos con nuestro modelo (ecuación 3.20).

En la figura A.5 se comparan la  $R_S$  predicha a partir del modelo descrito en la sección 3.3 (véase la tabla 3.5) con los valores exactos ( $R_{S,Knl}$ ) calculados en este apéndice hasta  $N = 8$ , para dos valores distintos de la anchura de los dedos ( $W_F$ ). Se puede ver que en ambos casos la discrepancia es muy pequeña, inferior al 0.5 %. El error parece presentar un crecimiento lineal, pero aplicado cada vez sobre valores de la resistencia más pequeños, resulta progresivamente menos relevante.

Esta pequeña discrepancia entre los valores obtenidos analíticamente y los valores predichos por nuestro modelo nos permite validar completamente la hipótesis inicial subyacente en la ecuación (3.20), según la cual la resistencia serie total de la célula ( $R_S$ ) puede ser aproximada, sin cometer un error importante, por la asociación en serie de dos resistencias relacionadas, respectivamente, con la asociación en paralelo de las  $2N$  celdas unidad en que se divide la célula,  $R_U^*(N, W_F)$ , y con la asociación en paralelo de los  $(N + 1)$  tramos en que los dedos dividen el bus colector de corriente,  $R_B^*(N)$ .

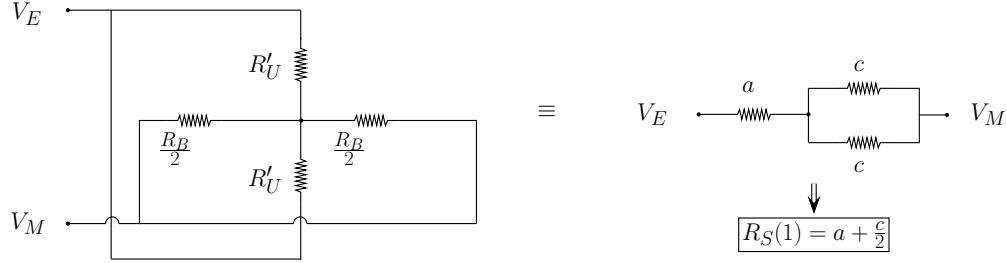


Figura A.1: Circuito equivalente asociado a una célula con un solo dedo metálico ( $N = 1$ ), y su solución trivial con  $a = \frac{R'_U}{2}$  y  $c = \frac{R_B}{N+1}$ .

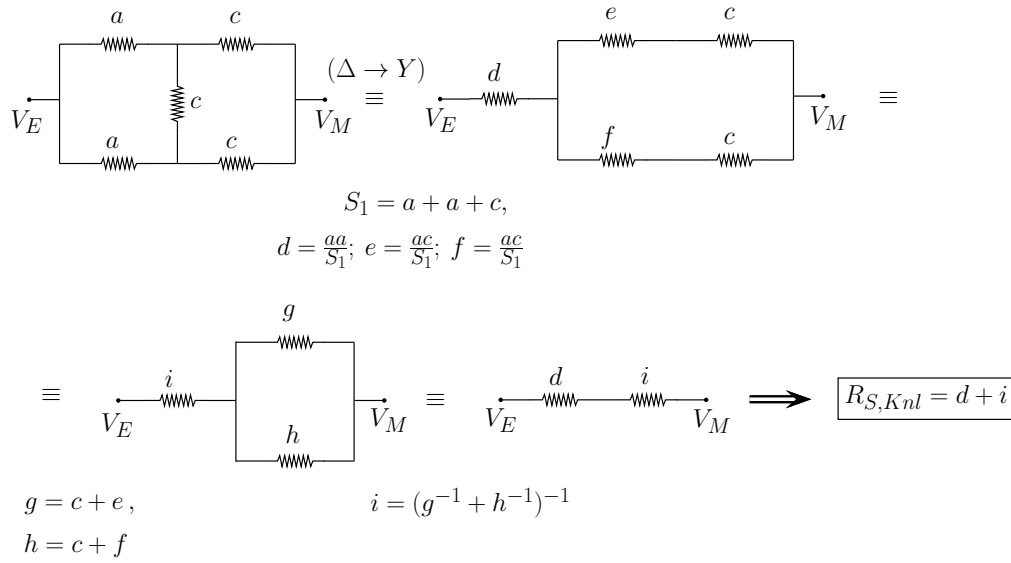
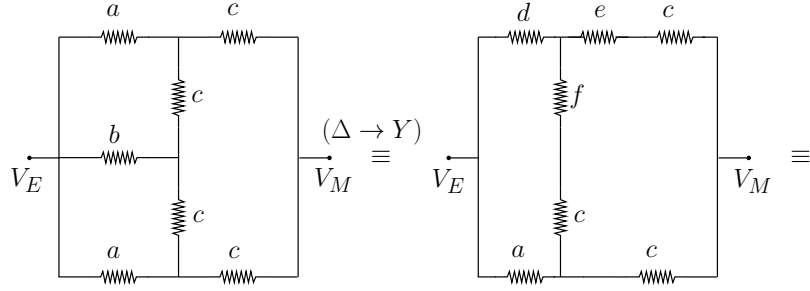
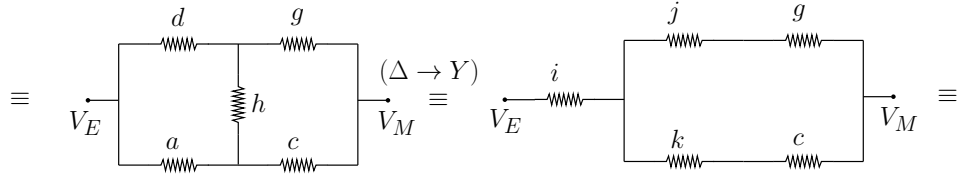


Figura A.2: Resolución analítica del circuito asociado a una célula con  $N = 2$  dedos aplicando el teorema de Kennelly para transformar la asociación de resistencias con forma de  $\Delta$  en otra equivalente con forma de  $Y$  ( $\Delta \rightarrow Y$ ); con  $a$ ,  $b$  y  $c$  definidas en el texto.



$$S_1 = a + b + c,$$

$$d = \frac{ab}{S_1}; e = \frac{ac}{S_1}; f = \frac{bc}{S_1}$$

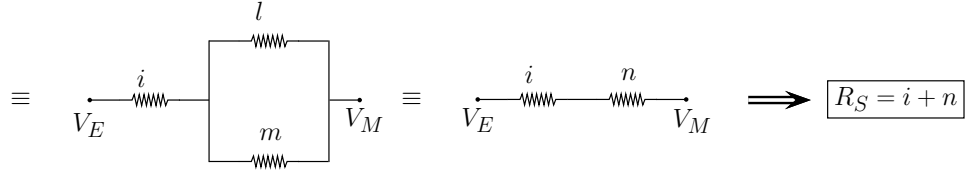


$$g = c + e,$$

$$h = c + f$$

$$S_2 = a + d + h,$$

$$i = \frac{ad}{S_2}, j = \frac{dh}{S_2}, k = \frac{ah}{S_2}$$



$$l = g + j,$$

$$m = c + k$$

$$n = (l^{-1} + m^{-1})^{-1}$$

*Figura A.3:* Resolución analítica del circuito asociado a una célula con  $N = 3$  dedos aplicando el teorema de Kennelly para transformar las sucesivas asociaciones de resistencias con forma de  $\Delta$  en otras equivalentes con forma de Y ( $\Delta \rightarrow Y$ ); con  $a$ ,  $b$  y  $c$  definidas en el texto.

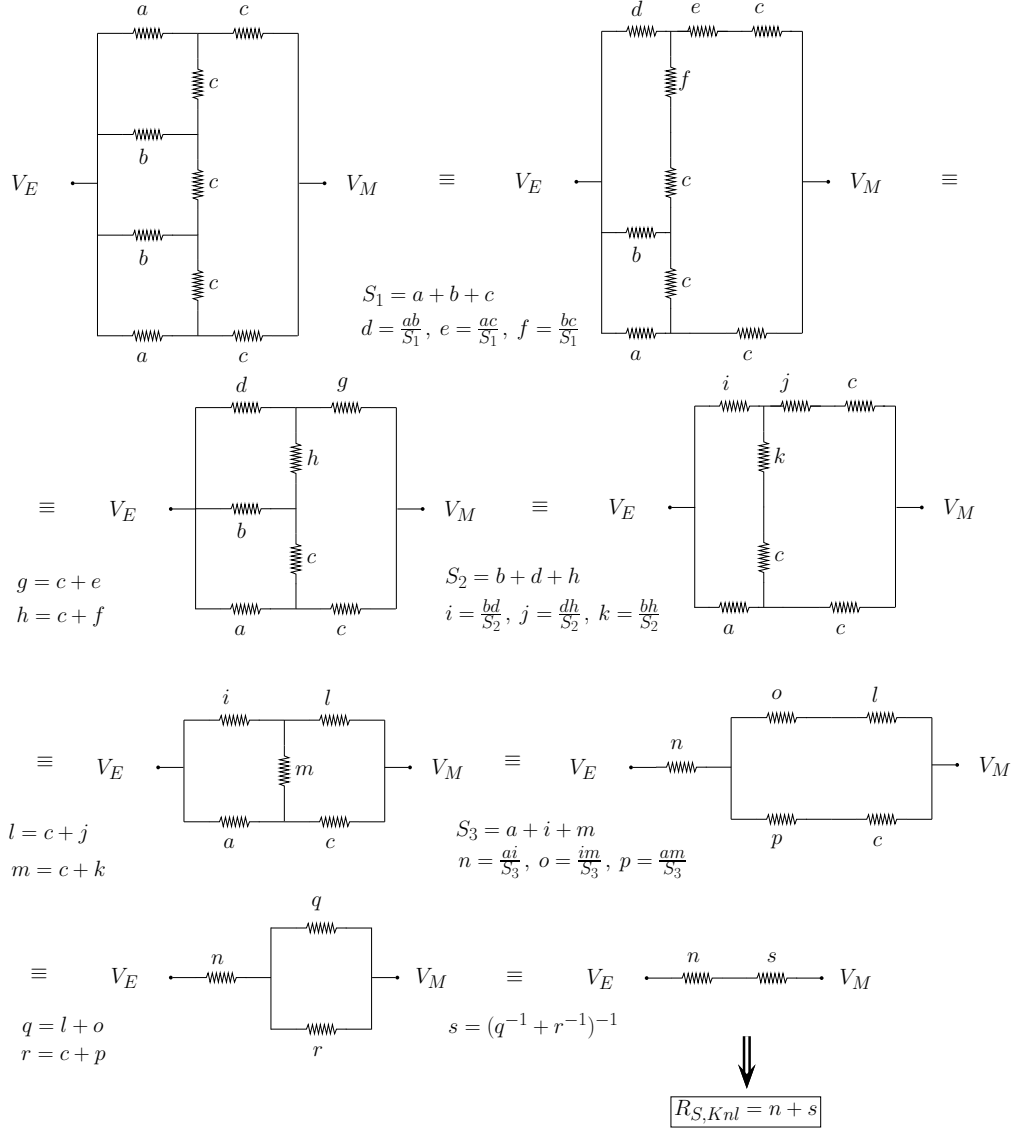
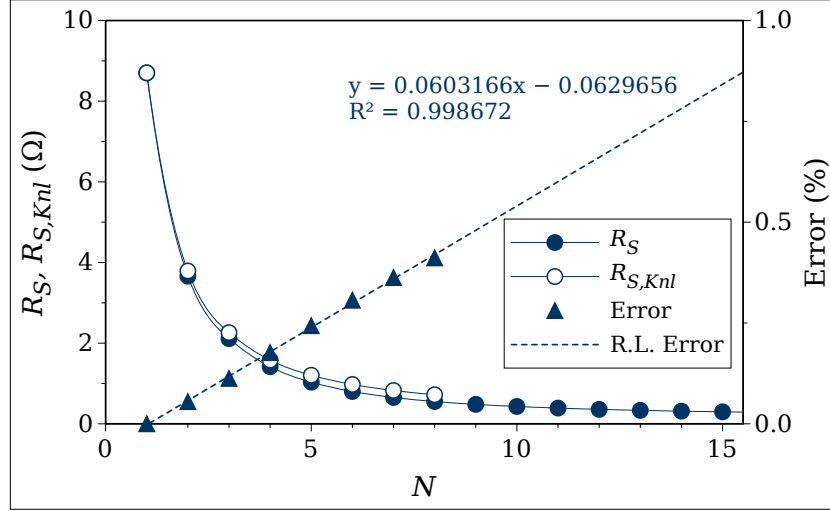
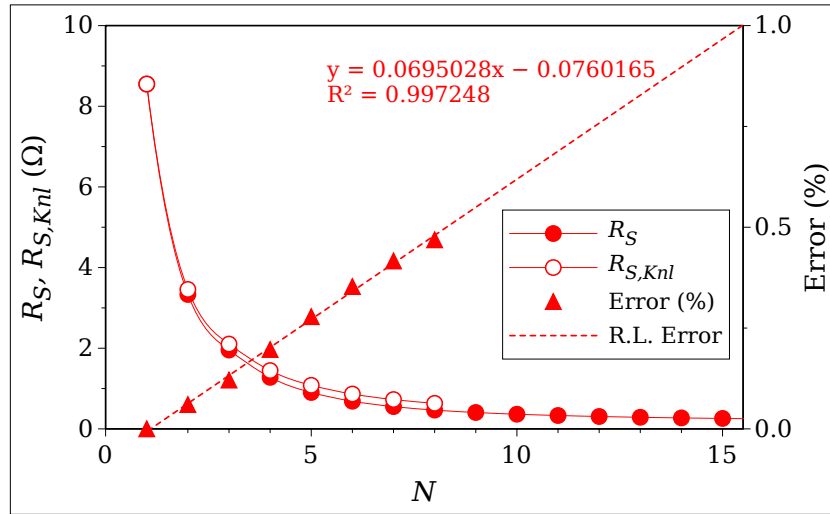


Figura A.4: Resolución analítica del circuito asociado a una célula con  $N = 4$  dedos aplicando el teorema de Kennelly para transformar las sucesivas asociaciones de resistencias con forma de  $\Delta$  en otras equivalentes con forma de Y ( $\Delta \rightarrow Y$ ); con  $a, b$  y  $c$  definidas en el texto.



(a)  $W_F = 0.15$  mm



(b)  $W_F = 0.37$  mm

Figura A.5: Comparación entre los valores obtenidos para  $R_S$  a partir del modelo propuesto en la sección 3.3 (ec. 3.20) y la resolución analítica del circuito aplicando el teorema de Kennelly, para (a)  $W_F = 0.15$  mm y (b)  $W_F = 0.37$  mm.

## Apéndice B

# Cálculo de la contribución del bus a la resistencia serie

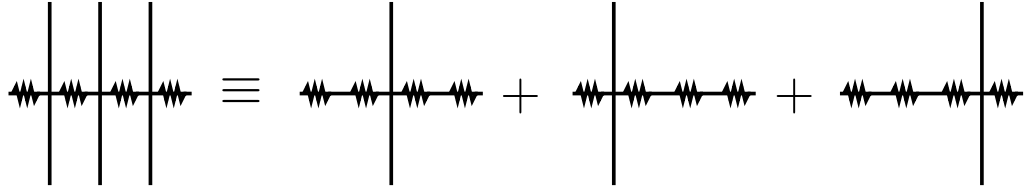
**RESUMEN:** De acuerdo con las hipótesis asumidas en el capítulo 3 para describir el comportamiento eléctrico del contacto frontal en células SHJ, se presenta el cálculo de la contribución del bus a la resistencia serie partiendo de la asociación en paralelo de los  $(N + 1)$  tramos en que los dedos lo dividen.

En la sección 3.3 presentamos un modelo para la resistencia serie de una célula de heterounión. Para desarrollarlo asumimos que, en el circuito equivalente asociado a la misma, podíamos separar por una parte la contribución de las celdas unidad (que da cuenta de los efectos del emisor, OCT y dedo metálico), y por otra la contribución de los  $(N + 1)$  tramos en que puede dividirse el bus (ec. 3.20). Ambas contribuciones vendrían representadas por la agrupación en paralelo de las resistencias asociadas a cada parte. En el apéndice A validamos esta aproximación, mostrando que el error cometido respecto al valor de la resistencia obtenida a partir de la resolución del circuito era inferior al 1 % para valores de  $N$  relativamente elevados.

En este apéndice obtendremos la expresión utilizada para la resistencia del bus como función del número de dedos. Hay que tener en cuenta que, por

su diferente simetría, la expresión de la resistencia asociada al bus dependerá de la paridad de  $N$ .

En la figura B.1 puede verse que en los casos donde  $N$  es impar existe un dedo central que divide el bus en dos mitades mientras que los demás dedos se agrupan en “parejas simétricas”.



*Figura B.1:* Representación esquemática de los  $N+1$  tramos de longitud  $\frac{L_B}{N+1}$  en los que se divide el bus cuando el número de dedos  $N$  es impar. En este ejemplo  $N = 3$  y la resistencia de cada tramo es  $\frac{R_B}{4}$  (en general  $\frac{R_B}{N+1}$ ). La resistencia al paso de la corriente, cuando ésta llega al bus por el dedo central, es la asociación en paralelo de dos resistencias, cada una con valor  $\frac{R_B}{4} + \frac{R_B}{4} = 2\frac{R_B}{4}$ . Cuando la corriente alcanza el bus por uno de los dedos en los extremos, la resistencia es una asociación en paralelo de dos resistencias, con valores  $\frac{R_B}{4}$  y  $3\frac{R_B}{4}$ . Por tanto, el inverso de la resistencia asociada al bus en esta célula será  $\left(\frac{1}{2\frac{R_B}{4}} + \frac{1}{2\frac{R_B}{4}}\right) + 2 \cdot \left(\frac{1}{\frac{R_B}{4}} + \frac{1}{3\frac{R_B}{4}}\right)$

Cuando la corriente alcanza el bus, ya sea a través del OCT o del dedo metálico (véase figura 3.9), existen dos posibles caminos que puede tomar, es decir, existen dos resistencias conectadas en paralelo. Si se define  $R_B = \frac{\rho_M L_B}{d_M W_B}$  como la resistencia total del bus (un cable metálico cuya resistividad, longitud, espesor y sección son  $\rho_M$ ,  $L_B$ ,  $d_M$  y  $W_B$ , respectivamente) y  $\hat{R}_B$  como la resistencia asociada a cada uno de los  $(N+1)$  tramos en que se divide el bus, la resistencia que observa la corriente que llega al bus es la asociación en paralelo de los dos tramos por los que dicha corriente puede alcanzar los extremos del bus. Puede verse en la figura B.1 que, cuando la corriente llega por el dedo que se encuentra justo en el centro del bus, ambos tramos presentan la misma resistencia, mientras que en cualquier otro caso, existe un tramo más corto (menor resistencia) y otro más largo (mayor resistencia). En el pie de la figura B.1 puede verse una explicación para el caso de  $N = 3$ .

De este modo tendremos que:

$$\begin{aligned}
\text{Para } N = 1, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 1 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{2}} + \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{2}} \right) = \frac{4}{R_B} \\
\text{Para } N = 3, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 1 \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{4}} + \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{4}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{4}} + \frac{1}{3 \cdot \frac{R_B}{4}} \right) = \\
&= \frac{4}{R_B} + \frac{2}{R_B} \cdot \left( \frac{4}{1} + \frac{4}{3} \right) \quad (B.1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Para } N = 5, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 1 \cdot \left( \frac{1}{3 \cdot \frac{R_B}{6}} + \frac{1}{3 \cdot \frac{R_B}{6}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{6}} + \frac{1}{5 \cdot \frac{R_B}{6}} \right) + \\
&+ 2 \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{6}} + \frac{1}{4 \cdot \frac{R_B}{6}} \right) = \\
&= \frac{4}{R_B} + \frac{2}{R_B} \cdot \left[ \left( \frac{6}{1} + \frac{6}{5} \right) + \left( \frac{6}{2} + \frac{6}{4} \right) \right] \quad (B.2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Para } N = 7, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 1 \cdot \left( \frac{1}{4 \cdot \frac{R_B}{8}} + \frac{1}{4 \cdot \frac{R_B}{8}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{8}} + \frac{1}{7 \cdot \frac{R_B}{8}} \right) + \\
&+ 2 \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{8}} + \frac{1}{6 \cdot \frac{R_B}{8}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{3 \cdot \frac{R_B}{8}} + \frac{1}{5 \cdot \frac{R_B}{8}} \right) = \\
&= \frac{4}{R_B} + \frac{2}{R_B} \cdot \left[ \left( \frac{8}{1} + \frac{8}{7} \right) + \left( \frac{8}{2} + \frac{8}{6} \right) + \left( \frac{8}{3} + \frac{8}{5} \right) \right] \quad (B.3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Para } N = 9, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 1 \cdot \left( \frac{1}{5 \cdot \frac{R_B}{10}} + \frac{1}{5 \cdot \frac{R_B}{10}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{10}} + \frac{1}{9 \cdot \frac{R_B}{10}} \right) + \\
&+ 2 \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{10}} + \frac{1}{8 \cdot \frac{R_B}{10}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{3 \cdot \frac{R_B}{10}} + \frac{1}{7 \cdot \frac{R_B}{10}} \right) + \\
&+ 2 \cdot \left( \frac{1}{4 \cdot \frac{R_B}{10}} + \frac{1}{6 \cdot \frac{R_B}{10}} \right) = \\
&= \frac{4}{R_B} + \frac{2}{R_B} \cdot \left[ \left( \frac{10}{1} + \frac{10}{9} \right) + \left( \frac{10}{2} + \frac{10}{8} \right) + \left( \frac{10}{3} + \frac{10}{7} \right) + \right. \\
&\left. + \left( \frac{10}{4} + \frac{10}{6} \right) \right] \quad (B.4)
\end{aligned}$$

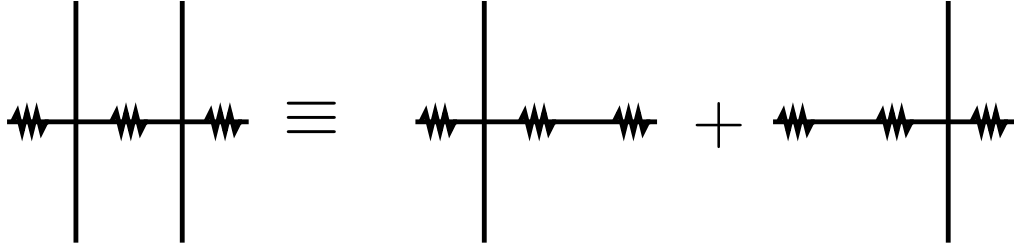


y en general, cuando  $N$  es impar:

$$\frac{1}{\hat{R}_B} = \frac{2}{R_B} \cdot \left[ 2 + \sum_{n=1}^{\frac{M-2}{2}} \left( \frac{M}{n} + \frac{M}{M-n} \right) \right] = \frac{2}{R_B} \cdot \left[ 2 + M^2 \sum_{n=1}^{\frac{M-2}{2}} \frac{1}{n(M-n)} \right] \quad (\text{B.5})$$

siendo  $M = N + 1$ .

En los casos en que  $N$  es par todos los dedos pueden agruparse por “parejas simétricas”. En la figura B.2 se muestra el caso más simple, cuando  $N = 2$ .



*Figura B.2:* Representación esquemática de los  $N + 1$  tramos de longitud  $\frac{L_B}{N+1}$  en los que se divide el bus cuando el número de dedos  $N$  es par. En este caso  $N = 2$  y la resistencia de cada subdivisión del bus es  $\frac{R_B}{3}$  (en general  $\frac{R_B}{N+1}$ ). La resistencia al paso de la corriente, cuando ésta llega al bus por cualquiera de los dos dedos, es la asociación en paralelo de dos resistencias, con valores  $\frac{R_B}{3}$  y  $2\frac{R_B}{3}$ . Por tanto, el inverso de la resistencia asociada al bus en este caso es  $2 \cdot \left( \frac{1}{\frac{R_B}{3}} + \frac{1}{2\frac{R_B}{3}} \right)$

Entonces:

$$\begin{aligned} \text{Para } N = 2, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{3}} + \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{3}} \right) = \\ &= \frac{2}{R_B} \left( \frac{3}{1} + \frac{3}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} \text{Para } N = 4, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{5}} + \frac{1}{4 \cdot \frac{R_B}{5}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{5}} + \frac{1}{3 \cdot \frac{R_B}{5}} \right) = \\ &= \frac{2}{R_B} \cdot \left[ \left( \frac{5}{1} + \frac{5}{4} \right) + \left( \frac{5}{2} + \frac{5}{3} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$(\text{B.8})$$

$$\begin{aligned}
 \text{Para } N = 6, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{7}} + \frac{1}{6 \cdot \frac{R_B}{7}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{7}} + \frac{1}{5 \cdot \frac{R_B}{7}} \right) + \\
 &+ 2 \cdot \left( \frac{1}{3 \cdot \frac{R_B}{7}} + \frac{1}{4 \cdot \frac{R_B}{7}} \right) = \\
 &= \frac{2}{R_B} \cdot \left[ \left( \frac{7}{1} + \frac{7}{6} \right) + \left( \frac{7}{2} + \frac{7}{5} \right) + \left( \frac{7}{3} + \frac{7}{4} \right) \right] \quad (\text{B.9})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Para } N = 8, \quad \frac{1}{\hat{R}_B} &= 2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot \frac{R_B}{9}} + \frac{1}{8 \cdot \frac{R_B}{9}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \frac{R_B}{9}} + \frac{1}{7 \cdot \frac{R_B}{9}} \right) + \\
 &+ 2 \cdot \left( \frac{1}{3 \cdot \frac{R_B}{9}} + \frac{1}{6 \cdot \frac{R_B}{9}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{1}{4 \cdot \frac{R_B}{9}} + \frac{1}{5 \cdot \frac{R_B}{9}} \right) = \\
 &= \frac{2}{R_B} \cdot \left[ \left( \frac{9}{1} + \frac{9}{8} \right) + \left( \frac{9}{2} + \frac{9}{7} \right) + \left( \frac{9}{3} + \frac{9}{6} \right) + \left( \frac{9}{4} + \frac{9}{5} \right) \right] \quad (\text{B.10})
 \end{aligned}$$

y en general, cuando  $N$  es par,

$$\frac{1}{\hat{R}_B} = \frac{2}{R_B} \cdot \left[ \sum_{n=1}^{\frac{M-1}{2}} \left( \frac{M}{n} + \frac{M}{M-n} \right) \right] = \frac{2M^2}{R_B} \cdot \left[ \sum_{n=1}^{\frac{M-1}{2}} \frac{1}{n(M-n)} \right] \quad (\text{B.11})$$

siendo  $M = N + 1$  de nuevo.

Por lo tanto si definimos la función

$$S_B(N) = \begin{cases} \frac{2}{M^2} + \sum_{n=1}^{\frac{M-2}{2}} \frac{1}{n(M-n)} & \text{si } N \text{ es impar} \\ \sum_{n=1}^{\frac{M-1}{2}} \frac{1}{n(M-n)} & \text{si } N \text{ es par} \end{cases} \quad (\text{B.12})$$

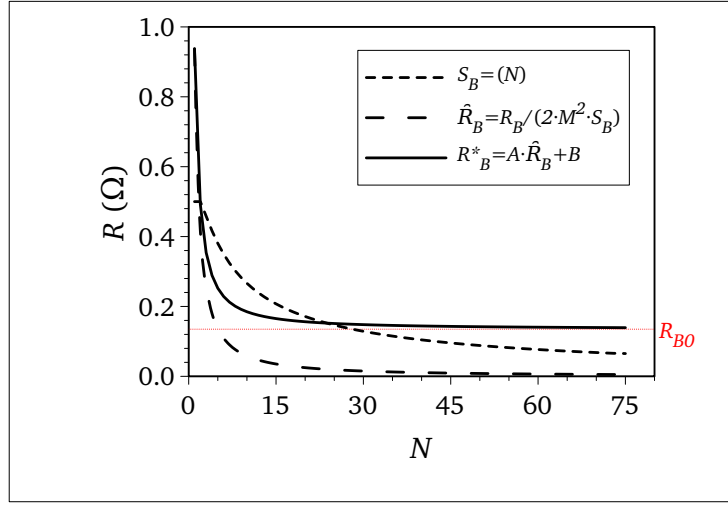
podemos expresar la resistencia asociada al bus como

$$\hat{R}_B(N) = \frac{R_B}{2M^2 S_B(N)} \quad (\text{B.13})$$

Ahora bien, en la figura B.3 puede verse claramente que  $\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{R}_B = 0$ , mientras que una simple abstracción mental nos hace deducir que cuando

$N$  se hace lo suficientemente elevado la malla se convierte en un cuadrado metálico de dimensiones  $(L_B \times L_F)$  cuya resistencia es

$$R_{B0} = \rho_M \cdot \frac{L_B}{d_M \cdot L_F} \quad (\text{B.14})$$



*Figura B.3:* Comparación de las funciones  $\hat{R}_B$  y  $R_B^*$ . La primera representa la contribución del bus a la resistencia serie calculada simplemente como la asociación en paralelo de los  $(N+1)$  tramos en que los dedos lo dividen; mientras que la segunda es una corrección fenomenológica que asegura que cuando  $N$  tiende a infinito la contribución del bus a la resistencia serie no se anule, sino que tome el valor esperado.

Por esta razón definimos la función

$$R_B^*(N) = A\hat{R}_B(N) + B \quad (\text{B.15})$$

tal que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} R_B^*(N) = R_{B0} = B \quad (\text{B.16})$$

de manera que

$$A = \frac{R_B^*(N=1) - B}{\hat{R}_B(N=1)} = 1 - 4 \frac{B}{R_B} \quad (\text{B.17})$$

puesto que  $R_B^*(N = 1) = \hat{R}_B(N = 1) = \frac{R_B}{4}$  si se considera que el bus queda dividido, en este caso, en dos mitades de resistencia  $\frac{R_B}{2}$ . Sustituyendo  $B$  y  $R_B$  por sus valores encontramos que  $A$  viene dado por:

$$A = 1 - 4 \cdot \frac{L_F}{W_B} \quad (\text{B.18})$$

Puede verse de nuevo en la figura B.3 que, efectivamente,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} R_B^*(N) = R_{B0} \quad (\text{B.19})$$

y, por tanto, la ecuación (B.15) es la función que utilizamos en el modelo descrito en la sección 3.3 y en el apéndice A.



# Lista de símbolos y abreviaturas.

$\eta$ : Eficiencia de una célula

$\eta_{col}$ : Eficiencia de colección relativa

$\eta_E$ , **EQE**: Eficiencia cuántica externa

$\eta_I$ , **IQE**: Eficiencia cuántica interna

$\eta_I^{LBIC}$ : Eficiencia cuántica interna obtenida a partir de mapas LBIC

$\lambda$ : Longitud de onda

$\mu\text{Si:H}$ : Silicio microcristalino

$\mu\text{Si:H(p)}$ : Silicio microcristalino dopado de tipo p

$\nu_L$ : Frecuencia del láser

$\rho_{c-Si}$ : Resistividad de una oblea de silicio cristalino

$\rho_E$ : Resistividad del emisor

$\rho_O$ : Resistividad del OCT

$\sigma$ : Conductividad

$\sigma_I$ : Conductividad en condiciones de iluminación

$\sigma_O$ : Conductividad en condiciones de oscuridad

$\tau$ : Tiempo de vida

- $\Phi_X$ : Flujo dentro de una cámara de depósito correspondiente al gas X
- $\Phi_T$ : Flujo dentro de una cámara de depósito correspondiente a la suma de todos los gases
- $\chi_R$ : Fracción cristalina Raman
- $A_{COL}$ : Área de colección
- $A_M$ : Área de la rejilla metálica
- a-Si:H(i)**: Silicio amorfo hidrogenado intrínseco
- a-Si:H(n),(p)**: Silicio amorfo hidrogenado dopado de tipo “n” (o “p”)
- AZO, Al:ZnO**: Óxido de Zinc dopado con Aluminio
- BSF**: Campo retrodifusor, del inglés “*Back Surface Field*”
- BEMA**: Aproximación de medio efectivo, del inglés *Bruggeman Effective Medium Approximation*
- c-Si(n), (p)**: Silicio cristalino dopado de tipo “n” (o “p”)
- CU**: Celda unidad definida en el interior de la rejilla metálica frontal
- CU'**: Celda unidad definida en los extremos de la rejilla metálica frontal
- $d_{c-Si}$ : Espesor de una oblea de silicio cristalino
- $d_E$ : Espesor del emisor
- $d_{SE}$ : Espesor calculado a partir de los espectros de elipsometría
- $d_{OPT}$ : Espesor calculado por métodos ópticos a partir de los espectros de reflectancia y transmitancia
- $e^-$ : Electrón, portador de carga negativa
- $E_A$ : Energía de activación
- $e_i(\lambda)$ : Irradiancia espectral

**$f_C$** : Fracción de área contactada en una array de puntos LFC

**$FF$** : Factor de forma o “*Fill Factor*”

**$h^+$** : Hueco, portador de carga positiva

**$H$** : Heterogeneidad

**$J_{SC}$** : Densidad de corriente de cortocircuito

**$J_{MP}$** : Densidad de corriente en el punto de máxima potencia

**$L.d.o.$** : Longitud de onda, también  $\lambda$

**$L$** : Separación entre los centros de dos dedos contiguos

**$L_{CN}$** : Longitud de colección normal

**$L_{CT}$** : Longitud de colección transversal

**$L_n$** : Longitud de difusión

**$MCT$** : “Laser-Fired Contact”, Contacto por microsinterizado láser

**$MCT$** : Mecanismos de colección transversal

**$n_L$** : Número de pulsos láser en un LFC

**$N_A$** : Número de puntos que componen una matriz de LFCs

**$OCT$** : Óxido conductor transparente

**$p$** : Distancia (“pitch”) entre los puntos de una matriz o “array”

**$P$** : Presión (de proceso en un plasma)

**$P_L$** : Potencia del láser

**$PECVD$** : Depósito en fase vapor asistido por plasma (del inglés “Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”)

**$PMP$** : Punto de máxima potencia



- 
- $r_C$ : Resistencia específica de contacto (LFC)
- $r_{INT}$ : Radio interno de un cráter (contacto LFC)
- $r_{EXT}$ : Radio externo de un cráter (contacto LFC)
- $R_{\square}$ : Resistencia cuadrado de una lámina
- $R(\lambda)$ : Reflectancia espectral
- $R_A$ : Resistencia de una matriz (array) de puntos contactados (por LFC, por ejemplo)
- $R_B$ : Resistencia del bus metálico
- $R_C$ : Resistencia de contacto entre dos materiales
- $R_E$ : Resistencia del emisor
- $R_{EE}$ : Resistencia entre electrodos (en la técnica de TLM)
- $R_F$ : Resistencia de un dedo metálico
- $R_{Hem}$ : Reflectancia hemisférica
- $R_{Hem,P}$ : Reflectancia hemisférica ponderada
- $R_{LFC}$ : Resistencia de un contacto realizado mediante LFC
- $R_M$ : Resistencia de un material metálico
- $R_O$ : Resistencia del OCT
- $R_S$ : Resistencia serie
- $R_{SP}$ : Resistencia difundida o de “spreading” (en un contacto realizado mediante LFC)
- $R_{\square}$ : Resistencia cuadrado o resistencia de hoja de una lámina semiconductora

**$R_U$** : Resistencia de la celda unidad interior de una célula heterounión de silicio

**$R'_U$** : Resistencia de la celda unidad en los extremos de una célula heterounión de silicio

**$RFP$** : Potencia de radiofrecuencia aplicada a un plasma

**$S$** : Separación entre dedos contiguos

**SCR**: Región espacial de carga, por sus siglas en inglés “Space-Charge Region”

**SE**: Elipsometría espectroscópica, del inglés *Spectroscopic Ellipsometry*

**SHJ**: Heterounión de silicio, del inglés “*Silicon Heterojunction*”

**$SR(\lambda)$** : Respuesta espectral de una célula solar

**$T(\lambda)$** : Transmitancia espectral

**TLM**: Método de línea de transmisión, del inglés “*Transmission Line Method*”

**TMB o  $B(CH_3)_3$** : Trimetilboro

**$V_C$** : Velocidad o ritmo de crecimiento de una lámina

**$V_{OC}$** : Tensión de circuito abierto

**$V_{OC}^{IMPL}$** : Tensión de circuito abierto implícita

**$W_C$** : Anchura de una célula (equivalente a la longitud en una célula con perímetro cuadrado)



# Lista de figuras

1.1. Cuotas de mercado para las diferentes tecnologías fotovoltaicas en el año 2014. Fuente: (PV-Magazine.com) . . . . .	4
1.2. Evolución de la eficiencia para los diferentes tipos de células solares, según NREL, revisión del 27-04-2015. (La publicación de este gráfico está permitida por cortesía del “National Renewable Energy Laboratory”, Golden, CO., EE.UU.) . . . . .	5
1.3. Diagramas de bandas para las dos configuraciones posibles de una célula de SHJ. (a) “Célula n”: con un sustrato de c-Si(n), un emisor frontal de a-Si:H(p) y un emisor posterior de a-Si:H(n); (b) y “célula p”: con un sustrato de c-Si(p), un emisor frontal de a-Si:H(n) y un emisor posterior de a-Si:H(p). . . . .	8
1.4. Tendencia de las diferentes tecnologías fotovoltaicas en el mercado mundial. Fuente: (International Technology Roadmap for Photovoltaic, 6th Edition, ITRPV) . . . . .	12
1.5. Tendencia mundial del uso de sustratos en la industria fotovoltaica basada en silicio. Parece que en el futuro ganará importancia el c-Si(n), aunque por razones históricas el c-Si(p) sigue siendo el más utilizado. Fuente: (International Technology Roadmap for Photovoltaic, 6th Edition, ITRPV) . . . . .	19
1.6. Diagrama de bandas de la parte frontal de una célula de SHJ. Fuente: (Zhao et al., 2008b). . . . .	23

- 2.1. Fotografías del sistema de depósito PECVD de *Elettrovava S.p.A.* (a) Pueden verse, de izquierda a derecha, el autómata programable, las cámaras y la esclusa en la parte central, las líneas de gases, los controladores de flujo en un lateral de la mesa y las entradas a las bombas rotatorias en el extremo derecho. Debajo de la mesa y conectadas a las cámaras de depósito se encuentran las bombas turbomoleculares. (b) Detalle del sistema en el que puede apreciarse el conjunto cámaras-esclusa y los brazos mecánicos que lo conectan. . . . . 30
- 2.2. Fotografía del sistema de pulverización catódica tipo magnetrón de OLV. Puede verse, de izquierda a derecha, el brazo mecánico que comunica la cámara de carga con la cámara de depósito y las bombas turbomoleculares debajo de ésta. A la derecha el autómata programable que gobierna los parámetros de depósito y el ordenador que lo controla. . . . . 32
- 2.3. Fotografía del sistema de evaporación térmica de OLV. Puede verse la cámara de depósito y el puesto de control. Las bombas turbomolecular y rotatoria se encuentran detrás de éste. . . . 34
- 2.4. Sistema de medidas eléctricas MEDEL. En la parte superior pueden verse los equipos de medida (electrómetro, multímetro) y la fuente de corriente. En la parte inferior se encuentra el ordenador que controla las medidas, un baño termostático para controlar la temperatura, el portamuestras y el simulador solar. . . . . 40
- 2.5. Esquema de configuración de las muestras utilizadas para medir la conductividad de un material. Los electrodos se encuentran en una configuración coplanar y en el dibujo se muestran sus dimensiones.  $d$  es el espesor de la lámina. Fuente: (Gandía, 2007). . . . . 41

- 2.6. Representación esquemática en (a) planta y (b) alzado de las muestras utilizadas en el método de TLM para medir la resistencia de contacto entre un semiconductor (en este caso OCT) y un metal (o bicapa metálica). Los canales están numerados de 1 a 7 ( $N$  en la tabla 2.1). La anchura de los contactos metálicos (cuadrados) es  $Z = 1.97 \pm 0.09$  mm. Las longitudes de los canales,  $d$ , pueden encontrarse en la tabla 2.1. . . . . 42
- 2.7. Medidas de la resistencia en los siete canales de una muestra de Ti-Ag sobre AZO para obtener la resistencia de contacto mediante el método de TLM. En este ejemplo  $a = 2.58 \Omega$  y  $b = 99.61 \Omega/\text{mm}$ , por lo que la resistencia específica de contacto resultó ser:  $r_C = 56 \pm 1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . . . . . 44
- 2.8. Figura esquemática con los ángulos y vectores del campo eléctrico en una medida de elipsometría. . . . . 47
- 2.9. Fotografía de los sistemas de medida WTC y Suns- $V_{OC}$  de Sinton Inc. . . . . 51
- 2.10. Esquema de MOPEL, el sistema de medidas optoelectrónicas con el que medimos la respuesta espectral de nuestros dispositivos. Fuente: (Gandía, 2007). . . . . 57
- 2.11. Sistema fotográfico utilizado para medir las dimensiones de la rejilla metálica en nuestros dispositivos. . . . . 59
- 2.12. Se muestra la imagen de la cara anterior de una célula de heterounión con una rejilla de ocho dedos. La anchura de los dedos es, en promedio,  $W_F = 0.037 \pm 0.002$  cm. Pueden verse las medidas realizadas sobre dicha imagen, en rojo la anchura y longitud de los diferentes componentes de la rejilla y en azul el contorno definido por la misma. En verde se muestran las cotas de  $W_C$  y  $L_C$ , anchura y longitud de la célula respectivamente. 60
- 2.13. La medida Suns- $V_{OC}$  proporciona la tensión de circuito abierto en función de la irradiancia ( $E$ ), que se puede regular colocando una serie de filtros entre la lámpara y la muestra. . . . . 61

- 2.14. Fotografía general y detalle del sistema LBIC. En (a) se observan las estaciones de medida con sus respectivos láseres, el ordenador, los multímetros y el equipo de control de la mesa XY. En (b) pueden verse las dos estaciones para medidas con láser azul (izquierda) y rojo (derecha), la mesa XY y los amplificadores (extremo derecho de la imagen) de las señales del fotodiodo de referencia y del canal de medida. . . . . 64
- 2.15. Medidas LBIC realizadas con láser rojo sobre una célula de heterounión con emisor, OCT y rejilla metálica frontal, fabricada sobre silicio monocristalino y pulido. En la serie de medidas variamos el paso para apreciar el efecto sobre la resolución y el tiempo de medida. El retardo en todas ellas fue fijado en  $\Delta t = 2000$  ms. . . . . 66
- 2.16. Medidas con el *láser azul* a dos resoluciones distintas de: (a), (b) una célula de SHJ sobre substrato multicristalino rugoso; (c), (d) una célula de SHJ sobre substrato multicristalino texturado; y (e), (f) una célula convencional de c-Si con emisor difundido. El retardo entre los puntos medidos, en todos los casos, es  $\Delta t = 2000$  ms. La escala utilizada en todas las imágenes es la misma que aparece en la leyenda de la figura 2.15. . . . . 68
- 2.17. Medidas con el *láser rojo* de las mismas células descritas en el pie de la figura 2.16. De nuevo, el retardo es  $\Delta t = 2000$  ms y la escala utilizada es también la que aparece en la leyenda de la figura 2.15. . . . . 69

- 2.18. (a) Serie de medidas LBIC realizadas con el láser rojo y  $p = 0.05$  mm en el entorno de un dedo metálico (zona en la que decae la señal) de una célula de SHJ para estudiar la influencia del *re-tardo*. Nótese la forma de escalón de las curvas hacia la mitad del dedo metálico. (b) Medida con perfilómetro del mismo dedo metálico. Nótese la coincidencia de los escalones en ambas medidas. Se ha invertido el eje de abscisas en (b) porque los barridos de LBIC y perfilómetro fueron realizados en sentidos opuestos. . . . . 72
- 2.19. (a) Medida de una célula de SHJ con emisor posterior microcristalino en la que pueden verse ligeramente desplazadas entre sí dos mallas metálicas, fruto de un depósito deficiente. (b) Medida de una célula de AlGaAs, particularmente deteriorada, en la que pueden apreciarse diferentes arañazos, tanto en la superficie activa como en los contactos, producidos por las puntas de medida. (c) Medida de una célula p-i-n en la que pueden observarse regiones con diferente capacidad de respuesta. (d) Leyenda correspondiente a los mapas de LBIC de esta figura. (Todas las medidas han sido realizadas con láser rojo y  $\Delta t = 2000$  ms). . . . . 74
- 2.20. Ajuste de las curvas de oscuridad e iluminación al modelo estándar con uno y dos diodos, ecs. 2.17 y 2.19, respectivamente. . . . . 79
- 2.21. Ajustes de las diferentes representaciones alternativas de la curva  $J-V$  de nuestra célula ejemplo. Los subíndices  $O$  e  $I$  que aparecen en las leyendas corresponden a los ajustes realizados sobre la curva de oscuridad e iluminación, respectivamente. . . 83



- 2.22. Curvas  $J - V$  medidas en oscuridad e iluminación correspondientes a una célula de SHJ para obtener la resistencia serie mediante la comparación entre ellas. Aparece también la curva en oscuridad desplazada en  $-J_{SC}$  en el eje de ordenadas, y la potencia generada (eje derecho). La descripción del método de cálculo para  $R_{S,OI}$  puede encontrarse en el texto y los valores obtenidos en la tabla 2.5. . . . . 86
- 2.23. Comparación de las curvas  $J_{SC}-V_{OC}$  y  $J-V$  en condiciones de iluminación, JVI. Se muestra también la curva de la potencia,  $P$ . . . . . 88
- 3.1. Parámetros geométricos de la rejilla metálica de las células presentadas en este trabajo. Las líneas discontinuas rojas representan los límites de las celdas unidad definidas en el texto.  $S$  representa la separación entre los bordes de dos dedos adyacentes.  $L$  es la separación entre los centros de dos dedos adyacentes. Llamamos  $L_B$  y  $L_F$  a la longitud del bus y los dedos; y  $W_B$  y  $W_F$  a su anchura, respectivamente.  $W_C$  es la anchura de la célula, en nuestro caso igual a la longitud porque son todas células cuadradas. El número de dedos en este caso es  $N = 3$ . También se ha dibujado el área de colección teórica (color gris) que aparecería alrededor del contacto metálico y su anchura  $W_{COL}$  (a este respecto remitimos al lector a la hipótesis de colección selectiva que se hace al final de la presente sección para rebatir el modelo TPP). . . . . 98
- 3.2. Curvas de corriente-tensión en condiciones de iluminación correspondientes a dos células gemelas que sólo difieren en la presencia o ausencia de un OCT frontal. . . . . 103

- 3.3. Modelo esquemático de los mecanismos de colección interna y transporte en una de las celdas unidad definidas en el texto para una célula solar sin OCT. La fotogeneración de un par  $e^- - h^+$  viene representada por un punto negro. Éste constituye el vértice inferior del ángulo sólido (cuña cónica, en rojo) subtendido desde el mismo hasta el contacto. Dicho ángulo sólido contiene el subconjunto de los caminos a lo largo de los cuales los portadores pueden alcanzar el contacto metálico frontal, y por tanto contribuir a la corriente. Los portadores que avancen por cualquiera de los demás caminos posibles serán recombinados bien en la interfaz, en el absorbente o en el emisor. . . . . 105
- 3.4. En las figuras (a) y (b) se muestran los mapas de LBIC normalizados a la unidad correspondientes a las células A y B, respectivamente; el proceso de normalización de los mapas se describe más adelante en el texto relacionado con la ec. (3.15). En (c) y (d), se han representado los perfiles de LBIC para un valor representativo,  $y = 4$  mm, del eje de ordenadas. Puede comprobarse en los mapas que se obtienen perfiles similares para cualquier otro valor de  $y$ . Como se ve, la eficiencia de colección ocurre de forma homogénea en (a) y (c), mientras que aumenta gradualmente en (b) y (d) a medida que se aproxima a la rejilla metálica. Ambas medidas han sido realizadas con láser rojo. . . . . 106
- 3.5. (a) Eficiencia cuántica interna correspondiente a las dos células casi idénticas, A y B. Aparece señalada la longitud de onda del láser utilizado en este estudio,  $\lambda_L = 632$  nm. (b) Cociente  $Q$  entre los espectros anteriores y su promedio,  $Q_{PROM} = 0.66$ . 110

- 3.6. Representación esquemática de la estructura básica de una célula de heterounión cuya rejilla metálica frontal tiene  $N = 4$  dedos.  $V_E$  y  $V_M$  se definen como el potencial al que se encuentran el emisor y la rejilla metálica frontal, respectivamente. Las líneas discontinuas separan entre sí las ocho celdas unidad que se pueden distinguir. . . . . 115
- 3.7. Circuito equivalente correspondiente a una célula con  $N > 1$  dedos, que contiene  $2(N - 2)$  celdas unidad interiores,  $CU$ , con resistencias  $R_U$  y cuatro celdas unidad exteriores,  $CU'$ , con resistencias  $R'_U$ . . . . . 115
- 3.8. Esquema bidimensional de una célula de heterounión de silicio. Se muestra delimitada por una línea discontinua roja la celda unidad interior de la rejilla metálica,  $CU$ , y en azul la celda unidad exterior,  $CU'$ . La definición de los parámetros geométricos de la rejilla puede encontrarse en la figura 3.1. . . 117
- 3.9. Celda unidad interior,  $CU$ . Se muestran los dos posibles caminos que podría tomar un portador toda vez que alcance el punto  $(x,y)$  en el OCT. Camino 1 (en verde): el portador alcanza primero el dedo metálico y después se desplaza por éste hasta el bus. Camino 2 (en naranja): el portador se dirige directamente al bus a través del OCT. . . . . 119
- 3.10. Circuito equivalente para los dos posibles caminos de la corriente (ver figura 3.9) en la celda unidad interior,  $CU$ , y exterior,  $CU'$ . . . . . 120
- 3.11. Se muestran las tres regiones que pueden definirse (ver texto) cuando se crea un portador en un punto  $(x, y, z(\lambda))$ . Aunque se trata de una representación bidimensional, dichas regiones deberían verse como “cuñas cónicas” que se extienden a lo ancho de la célula (en la dirección del eje Y). . . . . 125
- 3.12. Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto de la resistencia cuadrado del OCT,  $R_{\square,O}$ . En nuestras células,  $R_{\square,O} \sim 120 \Omega$ . . . . . 129

- 3.13. Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto de la resistividad del metal,  $\rho_M$ . En nuestras células  $\rho_M \sim 2.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ .  
. . . . . 131
- 3.14. Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto del espesor del metal,  $d_M$ . En nuestras células  $d_M \sim 200 \text{ nm}$ . . . . . 132
- 3.15. Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto de la anchura del bus,  $W_B$ . En nuestras células,  $W_B \sim 0.04 \text{ cm}$ . . . . 134
- 3.16. Análisis de sensibilidad del modelo de  $R_S$  respecto del parámetro  $k$  (efecto de los mecanismos de colección transversal). . 135
- 3.17. Comparación de la reflectancia hemisférica correspondiente a tres muestras típicas depositadas en sendos sistemas de depósito: MVS y OLV. . . . . 138
- 3.18. Difractogramas de las dos láminas de AZO fabricadas en el sistema OLV a 100 y 190°C. . . . . 141
- 3.19. Imágenes tomadas mediante AFM de dos muestras crecidas a 100 y 190°C. . . . . 143
- 3.20. Espectros de reflectancia hemisférica correspondientes a una lámina de AZO, depositada a 190°C en el sistema OLV, medidos inmediatamente después de ser depositada y siete meses más tarde. Nótese la estabilidad óptica de dicho material. . . 144
- 3.21. Valores de  $\rho_C$  para las bicapas de metales (a) NiAl y (b) TiAg. 145
- 3.22. Se muestra la predicción (líneas) de  $R_S$ ,  $FF$  y  $\eta$  para diferentes valores del parámetro  $k$ , según el modelo desarrollado en la sección 3.3, junto con los resultados experimentales (puntos + barras de error) de dos grupos de células con valores diferentes de  $W_F$  (0.15 mm en azul, a la izquierda, y 0.37 mm en rojo, a la derecha). Se puede ver que el valor  $k = 0.4$  ajusta bien en la mayoría de los casos, puesto que las líneas del modelo solapan en general con los puntos experimentales o sus barras de error. 147

- 4.1. (a) Alzado y (b) planta de los protodispositivos preparados para analizar el efecto de la fluencia láser, y de los espesores de la capa pasivante de silicio amorfo y de la capa metálica posterior, sobre la calidad de los contactos realizados mediante microsinterizado láser. En (a) aparece la disposición de las cuatro puntas de medidas eléctricas. Esta muestra tiene  $N_A = 4$  puntos de contacto, separados una distancia  $p$  y cada uno de ellos con un diámetro externo  $d_{EXT}$ . . . . . 154
- 4.2. (a) Imagen de un cráter realizado mediante *laser firing* visto desde arriba, tomada con un microscopio confocal. Aparecen definidas una circunferencia interna y otra externa, cuyos diámetros se definen como el diámetro interno y externo del cráter,  $d_{INT}$  y  $d_{EXT}$ , respectivamente. (b) Perfil del cráter obtenido a partir de los planos medidos con el microscopio confocal. Se definen de nuevo  $d_{INT}$  y  $d_{EXT}$ , así como la profundidad del cráter,  $h$ . . . . . 157
- 4.3. Alzado de las muestras simétricas utilizadas para analizar, en función de su espesor, la calidad como pasivante del a-Si:H(i), a partir de las medidas de  $\tau$  y  $V_{OC}^{IMPL}$  mediante QSSPC. . . . 162
- 4.4. Efecto de la fluencia ( $\varphi$ ) sobre la morfología de los LFCs para cinco valores del espesor de la capa pasivante. Se representa el valor medio de los valores correspondientes a los 4 cráteres que tenía cada muestra y la desviación estándar de dichos valores. 165
- 4.5. Ejemplo de imágenes EDX para un par de cráteres contactados con diferentes valores de la fluencia en una muestra con  $d_{a-Si:H(i)} = 150$  nm. . . . . 166

- 4.6. Imagen de SEM (duplicada) del perfil de un cráter típico con sendas marcas (en amarillo) en distintos planos de la misma: (a) anterior, correspondiente al borde del cráter; y (c) posterior, correspondiente al fondo del cráter. En (b) y (d) se muestran las medidas cualitativas, por EDX, de la concentración de Al y Si en los dos niveles de profundidad del cráter marcados en (a) y (c), respectivamente. . . . . 167
- 4.7. Variación de la resistencia específica de contacto con la fluencia para distintos valores del espesor de la capa pasivante de a-Si:H(i). . . . . 168
- 4.8. Diagramas de bandas del absorbente, c-Si(p), y el emisor posterior de  $\mu$ c-Si(p<sup>+</sup>), antes y después de la unión. Se muestran las energías de Fermi de ambos semiconductores ( $E_{F,1}$  y  $E_{F,2}$ ), y sus energías de activación ( $E_{A,1}$  y  $E_{A,2}$ ), así como la energía de Fermi del sistema  $E_F$ , y las discontinuidades que aparecen en la banda de conducción ( $\Delta E_C$ ) y de valencia ( $\Delta E_V$ ). . . . 175
- 4.9. (a) Variación de la conductividad,  $\sigma$ , en función de la presión de proceso,  $P$ . Hemos representado la conductividad medida en condiciones de oscuridad,  $\sigma_O$ , e iluminación,  $\sigma_I$ . (b) Efecto de la presión sobre la energía de activación,  $E_A$ , y sobre la fracción cristalina Raman,  $\chi_R$ . Puede apreciarse la similitud entre la tendencia de  $\chi_R$  y  $\sigma$ . . . . . 178
- 4.10. (a) Variación de la conductividad medida en condiciones de oscuridad,  $\sigma_O$ , e iluminación,  $\sigma_I$ , en función del flujo total,  $\Phi_T$ . Puede apreciarse una transición de varios órdenes de magnitud entre 50 y 70 sccm, asociada a un cambio de composición del material (amorfo para valores de  $\Phi_T \gtrsim 70$  sccm y microcristalino para  $\Phi_T \lesssim 50$ ); como puede deducirse de (b) tanto por los valores de  $E_A$  como de  $\chi_R$ . . . . . 180

- 4.11. Medida de la parte imaginaria de la función dieléctrica,  $\text{Im}(\varepsilon)$ , para las tres muestras depositadas en presencia de diferentes proporciones de dilución. Se observa un incremento en la señal para los puntos críticos  $E_1$  (3.5 eV) y  $E_2$  (4.3 eV), correspondientes a transiciones entre bandas, con el aumento de  $D_{H_2}$ . . 182
- 4.12. Puede verse la variación con la potencia de radio-frecuencia de (a) la conductividad en condiciones de oscuridad,  $\sigma_O$ , e iluminación,  $\sigma_I$ , y (b) la fracción cristalina Raman,  $\chi_R$ , de las láminas correspondientes a dos series: “RFP1” con dilución en He y “RFP2” con dilución en He+H<sub>2</sub>. . . . . 184
- 4.13. Espectros Raman de las muestras realizadas a diferentes *RFP*, correspondientes a la serie “RFP2”. Se representa la línea de base sustraída a cada espectro, para su ajuste, y las tres componentes de éste: “a-Si:H”, “Bordes de grano” y “c-Si”, que representan la contribución de la fase amorfa, los bordes de grano de los microcristales y la fase cristalina, respectivamente. . . . 186
- 4.14. Esquema transversal de una célula de SHJ con (a) y sin (b) emisor posterior de silicio microcristalino dopado de tipo p<sup>+</sup> (BSF). . . . . 189
- 4.15. (a) Característica  $J - V$  y (b) eficiencia cuántica interna correspondientes a dos células iguales que se diferencian por la presencia o no de un emisor posterior de  $\mu\text{c-Si(p)}$  de 30 nm de espesor. . . . . 191
- A.1. Circuito equivalente asociado a una célula con un solo dedo metálico ( $N = 1$ ), y su solución trivial con  $a = \frac{R'_U}{2}$  y  $c = \frac{R_B}{N+1}$ . 203
- A.2. Resolución analítica del circuito asociado a una célula con  $N = 2$  dedos aplicando el teorema de Kennelly para transformar la asociación de resistencias con forma de  $\Delta$  en otra equivalente con forma de Y ( $\Delta \rightarrow Y$ ); con  $a$ ,  $b$  y  $c$  definidas en el texto. . . . . 203

- A.3. Resolución analítica del circuito asociado a una célula con  $N = 3$  dedos aplicando el teorema de Kennelly para transformar las sucesivas asociaciones de resistencias con forma de  $\Delta$  en otras equivalentes con forma de Y ( $\Delta \rightarrow Y$ ); con  $a$ ,  $b$  y  $c$  definidas en el texto. . . . . 204
- A.4. Resolución analítica del circuito asociado a una célula con  $N = 4$  dedos aplicando el teorema de Kennelly para transformar las sucesivas asociaciones de resistencias con forma de  $\Delta$  en otras equivalentes con forma de Y ( $\Delta \rightarrow Y$ ); con  $a$ ,  $b$  y  $c$  definidas en el texto. . . . . 205
- A.5. Comparación entre los valores obtenidos para  $R_S$  a partir del modelo propuesto en la sección 3.3 (ec. 3.20) y la resolución analítica del circuito aplicando el teorema de Kennelly, para (a)  $W_F = 0.15$  mm y (b)  $W_F = 0.37$  mm. . . . . 206
- B.1. Representación esquemática de los  $N + 1$  tramos de longitud  $\frac{L_B}{N+1}$  en los que se divide el bus cuando el número de dedos  $N$  es impar. En este ejemplo  $N = 3$  y la resistencia de cada tramo es  $\frac{R_B}{4}$  (en general  $\frac{R_B}{N+1}$ ). La resistencia al paso de la corriente, cuando ésta llega al bus por el dedo central, es la asociación en paralelo de dos resistencias, cada una con valor  $\frac{R_B}{4} + \frac{R_B}{4} = 2\frac{R_B}{4}$ . Cuando la corriente alcanza el bus por uno de los dedos en los extremos, la resistencia es una asociación en paralelo de dos resistencias, con valores  $\frac{R_B}{4}$  y  $3\frac{R_B}{4}$ . Por tanto, el inverso de la resistencia asociada al bus en esta célula será  $\left(\frac{1}{2\frac{R_B}{4}} + \frac{1}{2\frac{R_B}{4}}\right) + 2 \cdot \left(\frac{1}{\frac{R_B}{4}} + \frac{1}{3\frac{R_B}{4}}\right)$  . . . . . 208



- B.2. Representación esquemática de los  $N + 1$  tramos de longitud  $\frac{L_B}{N+1}$  en los que se divide el bus cuando el número de dedos  $N$  es par. En este caso  $N = 2$  y la resistencia de cada subdivisión del bus es  $\frac{R_B}{3}$  (en general  $\frac{R_B}{N+1}$ ). La resistencia al paso de la corriente, cuando ésta llega al bus por cualquiera de los dos dedos, es la asociación en paralelo de dos resistencias, con valores  $\frac{R_B}{3}$  y  $2\frac{R_B}{3}$ . Por tanto, el inverso de la resistencia asociada al bus en este caso es  $2 \cdot \left( \frac{1}{\frac{R_B}{3}} + \frac{1}{2\frac{R_B}{3}} \right)$  . . . . . 210
- B.3. Comparación de las funciones  $\hat{R}_B$  y  $R_B^*$ . La primera representa la contribución del bus a la resistencia serie calculada simplemente como la asociación en paralelo de los  $(N + 1)$  tramos en que los dedos lo dividen; mientras que la segunda es una corrección fenomenológica que asegura que cuando  $N$  tiende a infinito la contribución del bus a la resistencia serie no se anule, sino que tome el valor esperado. . . . . 212

# Lista de tablas

2.1.	Valores medios de la longitud de los canales (o distancia entre electrodos), $d$ , en las muestras de TLM. Los canales están numerados mediante $N = [1, 7]$ (ver figura 2.6).	43
2.2.	Valores del coeficiente de absorción, $\alpha$ , y de la longitud de penetración, $\alpha^{-1}$ , del silicio cristalino para las longitudes de onda, $\lambda$ , correspondientes a los láseres rojo y azul utilizados para realizar las medidas de LBIC. Fuente: (Green y Keevers, 1995).	71
2.3.	Resultados de los ajustes mostrados en la figura 2.20 de las curvas $J-V$ medidas en oscuridad e iluminación a los modelos de uno (figura 2.20a) y dos diodos (figura 2.20b). $R_S$ y $R_P$ representan la resistencia serie y paralelo, respectivamente. $J_L$ es la densidad de corriente fotogenerada, $J_{S1}$ y $J_{S2}$ son las densidades de corriente de los dos diodos y $n_1$ y $n_2$ sus factores de idealidad. También se muestra el error en cada uno de los ajustes, calculado a partir del valor del área comprendida entre la curva experimental y ajustada, en cada caso.	81
2.4.	Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de la figura 2.21.	84
2.5.	Parámetros obtenidos a partir de la comparación de las curvas $J-V$ en oscuridad e iluminación para obtener el valor de la resistencia serie $R_{S,OI}$ .	86
2.6.	Parámetros utilizados para calcular $R_{S,Suns}$ mediante el método de comparación entre las curvas curvas JVI y $J_{SC} - V_{OC}$ , que se muestran en la figura 2.23.	88

- 2.7. Resultados obtenidos para la célula tomada como ejemplo en este apartado con los seis métodos de cálculo presentados en el texto: 1), según el modelo estándar de una exponencial; 2) según el modelo estándar de dos exponenciales; 3) según la representación alternativa del modelo estándar de una exponencial; 4) a partir de la comparación entre la curva de iluminación y la curva de oscuridad; 5) a partir de la comparación entre la curva de iluminación y la curva  $J_{SC} - V_{OC}$ ; y 6) a partir de la integración de la curva  $J - V$ . . . . . 90
- 3.1. Características del diseño de la rejilla metálica frontal de las células con (A) y sin (B) OCT frontal que se comparan en esta sección. Los parámetros presentados se definen en la figura 3.1 y en este caso el número de dedos es también  $N = 3$ .  $F_S$  es el factor de sombreado de la rejilla metálica, calculado a partir de la expresión  $A_{ACT} = A_T(1 - F_S)$ , sabiendo que las células son cuadradas y, por tanto,  $A_T = W_C^2 = 1.21 \text{ cm}^2$ . . . . . 97
- 3.2. Principales parámetros fotovoltaicos de las células estudiadas: corriente de cortocircuito,  $I_{SC}$ , tensión de circuito abierto,  $V_{OC}$ , factor de forma,  $FF$ , y resistencia serie,  $R_S$ . . . . . 103
- 3.3. Valores de la eficiencia cuántica interna en el punto  $\lambda_L$  en los espectros correspondientes a las células A y B, y de la eficiencia cuántica interna obtenida a partir de los mapas LBIC de cada una. Obviamente los valores de  $\eta_{I,i}(\lambda_L)$  también están afectados de un error asociado, en este caso, a la incertidumbre de la medida de la corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ) de las células en las curvas  $JV$ ; que es el parámetro que se usa para normalizar las curvas de la respuesta espectral. Pero la estimación de dicha incertidumbre en las curvas  $JV$  es tediosa y se obvió. . . . . 112
- 3.4. Valores del parámetro  $Q$ , obtenidos mediante tres métodos distintos (ver texto). A partir de  $Q$  se puede calcular el área de colección de la célula B mediante la relación (3.13). . . . . 113

3.5. Conjunto de ecuaciones de la resistencia serie de una célula de heterounión de silicio según el modelo propuesto. . . . .	127
3.6. Parámetros de depósito de los diferentes materiales utilizados como OCT en este trabajo. $P$ es la presión dentro de la cámara, $RFP$ es la potencia aplicada al plasma y $T$ es la temperatura. . . . .	137
3.7. Propiedades ópticas del OCT utilizado en las diferentes células. $d_{PRFL}$ es el espesor de la muestra medido en el perfilómetro; $d_{RHEM}$ el espesor de la lámina determinado a partir del mínimo de $R_{HEM}$ ; $n$ el índice de refracción (obtenido de forma indirecta a partir de la longitud de onda del mínimo de la reflectancia hemisférica); y $R_{HEM,P}$ la reflectancia hemisférica ponderada en el intervalo $[400, 1100]$ nm. Los valores de dispersión de las magnitudes de la primera fila corresponden a medidas realizadas en el centro de varias muestras preparadas en las mismas condiciones; mientras que en las otras dos filas los valores de dispersión corresponden a la media aritmética de las dispersiones calculadas, para varias muestras, en hasta siete puntos de la superficie de cada una. . . . .	139
3.8. Propiedades eléctricas del OCT utilizado en las diferentes células. $T$ es la temperatura de depósito, $R_{\square}$ la resistencia cuadro de la lámina, $H$ determina la heterogeneidad de $R_{\square}$ en la lámina y $\rho_O$ es la resistividad obtenida a partir de $R_{\square}$ y $d_{RHEM}$ . . . . .	140
3.9. Datos obtenidos a partir de las medidas de difracción de rayos X. El tamaño de grano ( $\tau$ ) se obtiene de forma indirecta a partir de la anchura de los picos a media altura ( $\beta$ ) mediante la fórmula de Scherrer. . . . .	142
3.10. Datos obtenidos a partir de las medidas en AFM para las muestras realizadas en los sistemas de pulverización MVS y OLV. . . . .	143

- 4.1. Valores óptimos de la fluencia,  $\varphi$ , desde el punto de vista de la resistividad específica de contacto,  $r_C$ , y de la concentración de aluminio,  $[Al]$ , en el centro del cráter para cada espesor de Al,  $d_{Al}$ . . . . . 160
- 4.2. Tiempo de vida,  $\tau$ , y tensión de circuito abierto implícita,  $V_{OC}^{IMPL}$ , medidas a  $1\ sol$ , correspondientes a cinco muestras con diferentes espesores de la capa pasivante,  $d_{a-Si:H(i)}$ . . . . 163
- 4.3. Tiempo de vida,  $\tau$ , y tensión de circuito abierto implícita,  $V_{OC}^{IMPL}$ , medidas a  $1\ sol$ , correspondientes a dos muestras con sustratos de diferente suministrador. . . . . 164
- 4.4. Series de células de SHJ con diferentes espesores de la capa pasivante posterior. Se muestra el valor promedio y la dispersión de los parámetros fotovoltaicos de: (1) una serie de células estándar; (2-4) una serie de dieciséis células con LFC, cuatro con cada valor de  $d_{a-Si}$ ; y (5) una célula con LFC y  $d_{a-Si} = 200\ nm$ . . . . . 169
- 4.5. Parámetros de depósito correspondientes a las cinco series de láminas de silicio microcristalino dopado de tipo p discutidas en el texto. Quedaron fijos los flujos de  $\Phi_{SiH_4} = 1.5\ sccm$  y  $\Phi_{TMB} = 0.4\ sccm$ , la temperatura  $T = 245^\circ C$  y la distancia entre electrodos  $d_{ELECT} = 22\ mm$ . Se ajustaron los tiempos de depósito de modo que todas las muestras tuviesen un espesor,  $d$ , similar. La dispersión en el error de  $d$  que se consigna para cada serie se debe a pequeñas variaciones del ritmo de crecimiento respecto de lo calculado en cada punto a partir de la información previa. . . . . 177
- 4.6. Fracción cristalina Raman de tres muestras depositadas a partir de plasmas diluídos con valores diferentes de  $D_{H_2}$  y  $D_{He}$ . . . . . 181

- 4.7. Estructuras de capas obtenidas a partir del ajuste de los espectros de SE mediante BEMA para cuatro láminas de la serie “RFP2”. Hemos supuesto que el material consta de tres capas: una inferior que representa la capa de incubación, una central que representa el seno del material, y otra superficial que representa la rugosidad de la lámina (50 % intersticios o poros, en promedio). Se muestra en la primera fila el valor de la potencia aplicada para el depósito de cada muestra.  $d_{SE}$  es el espesor calculado mediante el ajuste de los espectros de elipsometría.  $d_{OPT}$  espesor calculado por métodos ópticos (a partir de los espectros de R y T, y medido en una zona mayor que la usada para el experimento de SE).  $V_C$  es el ritmo de crecimiento calculado a partir de  $d_{OPT}$ . . . . . 187
- 4.8. Tabla comparativa entre las magnitudes fotovoltaicas promedio de la serie de células estándar, preparada para analizar las mejoras en la parte posterior de nuestras células, y de una célula con emisor posterior microcristalino ( $d_{\mu c-Si:H} = 30$  nm). Todas tienen el mismo tipo de contacto frontal. . . . . 190



# Bibliografía

ABERLE, A., WENHAM, S. y GREEN, M. A new method for accurate measurements of the lumped series resistance of solar cells. En *23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, páginas 133–139. Louisville, KY, IEEE, 1993. ISBN 0780312201.

ABERLE, A. G. Overview on sin surface passivation of crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65(1 - 4), páginas 239 – 248, 2001. ISSN 0927-0248.

ACCIARRI, M., BINETTI, S., GARAVAGLIA, M. y PIZZINI, S. Detection of junction failures and other defects in silicon and III-V devices using the LBIC technique in lateral configuration. *Materials Science and Engineering: B*, vol. 42(1 - 3), páginas 208 – 212, 1996. ISSN 0921-5107. 4th International Workshop on Beam Injection Assessment of Defects in Semiconductors.

ALTERMATT, P., HEISER, G., ABERLE, A. G., WANG, A., ZHAO, J., ROBINSON, S. J., BOWDEN, S. y GREEN, M. A. Spatially resolved analysis and minimization of resistive losses in high-efficiency Si solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, vol. 4, páginas 399–414, 1998.

ANGERMANN, H. Passivation of structured p-type silicon interfaces: Effect of surface morphology and wet-chemical pre-treatment. *Applied Surface Science*, vol. 254(24), páginas 8067–8074, 2008.



- ANGERMANN, H., KORTE, L., RAPPICH, J., CONRAD, E., SIEBER, I., SCHMIDT, M., HÜBENER, K. y HAUSCHILD, J. Optimisation of electronic interface properties of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells by wet-chemical surface pre-treatment. *Thin Solid Films*, vol. 516(20), páginas 6775–6781, 2008.
- ARAUJO, G. L. y SÁNCHEZ, E. A new method for experimental determination of the series resistance of a solar cell. *Transactions on Electron Devices, IEEE*, 1982.
- ASPINES, D. E. y SERAPHIN, B. O. *Optical Properties of Solids New Developments*. North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1976. ISBN 0444110054.
- BACHMAN, M. RCA-1 silicon wafer cleaning. *Engineering of Microworld*, 1999.
- BACHMAN, M. RCA-2 Silicon Wafer Cleaning. *Engineering of Microworld*, 2002.
- BAJAJ, J., BUBULAC, L. O., NEWMAN, P. R., TENNANT, W. E. y RACCAH, P. M. Spatial mapping of electrically active defects in HgCdTe using laser beam-induced current. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 5(5), páginas 3186–3189, 1987.
- BAJAJ, J. y TENNANT, W. Remote contact LBIC imaging of defects in semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, vol. 103(1-4), páginas 170 – 178, 1990. ISSN 0022-0248.
- BALENZATEGUI, J., CUENCA, J., RODRÍGUEZ-OUTON, I. y CHENLO, F. Intercomparison and Validation of Solar Cell I-V Characteristic Measurement Procedures. En *Proceedings of the 27th EU Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2BV5-44. Frankfurt, 2012.
- BALENZATEGUI, J., RODRÍGUEZ-OUTON, I. y CHENLO, F. Calibration of crystalline silicon solar cells as reference devices for cell testers and sorters. En *25th EU Photovoltaics Solar Energy Conference*, 2DV-1-71. Valencia, 2010.

- BALLIF, C., HULJIĆ, D. M., WILLEKE, G. y HESSLER-WYSER, A. Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters: Structural and electronic properties of the interface. *Applied Physics Letters*, vol. 82(12), páginas 1878–1880, 2003.
- BARRIO, R. *Células solares de heterounión de silicio*. Tesis Doctoral, UCM, Madrid, 2008.
- BARRIO, R., FERNÁNDEZ, S., GANDÍA, J., GONZÁLEZ, N., MOLPECE-RES, C., CÁRABE, J., CASADO, A. y GONZÁLEZ, D. M.-M. J. Effect of the Passivating a-Si:H Layer on Laser-Fired Contacts in p-CZ Silicon-Heterojunction Solar Cells. En *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. Paris, France, 2013.
- BARRIO, R., GANDÍA, J. J., CÁRABE, J., GONZÁLEZ, N., TORRES, I., MUÑOZ, D. y VOZ, C. Surface recombination analysis in silicon-heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94(2), páginas 282–286, 2010.
- BARRIO, R., MAFFIOTTE, C., GANDÍA, J. y CÁRABE, J. Surface characterisation of wafers for silicon-heterojunction solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352(9-20), páginas 945–949, 2006. ISSN 0022-3093.
- BET, S., QUICK, N. y KAR, A. Effect of laser field and thermal stress on diffusion in laser doping of SiC. *Acta Materialia*, vol. 55(20), páginas 6816 – 6824, 2007. ISSN 1359-6454.
- BHATTACHARYA, K. y DAS, D. Nanocrystalline silicon films prepared from silane plasma in RF-PECVD, using helium dilution without hydrogen: structural and optical characterization. *Nanotechnology*, vol. 18(41), página 415704, 2007.
- BHATTACHARYA, K. y DAS, D. Effect of deposition temperature on the growth of nanocrystalline silicon network from helium diluted silane plasma. *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 41(15), 2008.

- BLANQUÉ, S., VOZ, C., MUÑOZ, D. y MARTIN, I. Laser fired contacts on amorphous silicon deposited by hot-wire cvd on crystalline silicon. En *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, páginas 1393–1396. Valencia (Spain), 2008.
- BORCHERT, D., GRABOSCH, G. y FAHRNER, W. R. Preparation of (n) a-Si: H/(p) c-Si heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 49(1-4), páginas 53–59, 1997.
- BRENDLE, W., NGUYEN, V. X., GROHE, A., SCHNEIDERLÖCHNER, E., RAU, U., PALFINGER, G. y WERNER, J. H. 20 % Efficient Silicon Solar Cell With a Low Temperature Rear Side Process Using Laser-Fired Contacts. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 14(7), páginas 653–662, 2006. ISSN 1062-7995.
- BRUGGEMAN, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen. *Annalen der Physik*, vol. 416(7), páginas 636–664, 1935. ISSN 1521-3889.
- BRÜGGEMANN, R. y HIERZENBERGER, A. Electronic and optical properties of hot-wire-deposited microcrystalline silicon. *Journal of Non-crystalline Solids*, páginas 982–986, 1998.
- BUBENZER, A., DISCHLER, B., BRANDT, G. y KOIDL, P. RF-Plasma Deposition Of Hydrogenated Hard Carbon Thin Films. En *Proceedings of the SPIE*, vol. 0401, páginas 321–329. 1983.
- BUGNON, G., FELTRIN, A., MEILLAUD, F., BAILAT, J. y BALLIF, C. Influence of pressure and silane depletion on microcrystalline silicon material quality and solar cell performance. *Journal of Applied Physics*, vol. 105(6), página 64507, 2009.
- BURGERS, A. How to design optimal metallization patterns for solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, vol. 7(6), páginas 457–461, 1999. ISSN 1062-7995.

- BURGERS, A. *New metallisation patterns and analysis of light trapping for silicon solar cells*. Tesis Doctoral, Faculteit der Natuur- en Sterrenkunde, Universiteit Utrecht, 2005.
- BURGERS, A. y EIKELBOOM, J. Optimizing metalization patterns for yearly yield. En *26th IEEE photovoltaic specialists conference*, páginas 2–5. Anaheim, CA (United States), 1997.
- CABRERA, E., OLIBET, S., GLATZ-REICHENBACH, J., KOPECEK, R., REINKE, D. y SCHUBERT, G. Current transport in thick film Ag metallization: Direct contacts at Silicon pyramid tips. *Energy Procedia*, vol. 8, páginas 540–545, 2011. ISSN 18766102.
- CÁRABE, J., GANDÍA, J. J., GONZÁLEZ, N., RODRÍGUEZ, A. y GUTIÉRREZ, M. T. Microstructure of thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition of helium-diluted silane. *Applied Surface Science*, vol. 143(1-4), páginas 11–15, 1999.
- CARSTENSEN, J., POPKIROV, G., BAHR, J. y FÖLL, H. CELLO: an advanced LBIC measurement technique for solar cell local characterization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 76(4), páginas 599–611, 2003. ISSN 09270248.
- CASADO, A., BARRIO, R., FERNÁNDEZ, S., GANDÍA, J. y CÁRABE, J. Front-Contact-Grid design for silicon-heterojunction solar cells. En *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, páginas 1–5. Valencia (Spain), 2010.
- CHEN, J. y QIAO, Y. Secondary cracking at grain boundaries in silicon thin films. *Scripta Materialia*, vol. 57(12), páginas 1069 – 1072, 2007. ISSN 1359-6462.
- CHEN, Y., WANG, J., YANG, S.-E., LU, J., GU, J., GAO, X., GUO, X., SHEN, C. y MAN, W. The effect of transient depletion of source gases on the properties of microcrystalline silicon solar cells. *Solar Energy*, vol. 83(9), páginas 1454–1458, 2009.

- CHOWDHURY, A., ADHIKARY, K., MUKHOPADHYAY, S. y RAY, S. Effect of p-layer properties on nanocrystalline absorber layer and thin film silicon solar cells. En *6th International Conference on Fine Particle Magnetism*. Rome, ITALY, 2007.
- VAN CLEEF, M. W. M., RATH, J. K., RUBINELLI, F. A., VAN DER WERF C.H.M., R.E.I., S. y VAN DER WEG, W. F. Performance of Heterojunction p+ microcrystalline silicon n crystalline silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, vol. 82, 1997.
- CRANDALL, R. S., IWANICZKO, E., LI, J. V. y PAGE, M. R. A comprehensive study of hole collection in heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, vol. 112(9), página 093713, 2012. ISSN 00218979.
- CUEVAS, A. y RUSSELL, D. A. Co-optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 8(May), páginas 603–616, 2000.
- DAINTITH, J. *The Facts On File Dictionary Of Inorganic Chemistry*. Facts On File, 2003. ISBN 0816049262.
- DALIENTO, S., MELE, L., BOBEICO, E., LANCELLOTTI, L. y MORVILLO, P. Analytical modelling and minority current measurements for the determination of the emitter surface recombination velocity in silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91(8), páginas 707–713, 2007. ISSN 09270248.
- DE WOLF, S., DESCOEUDRES, A., HOLMAN, Z. C. y BALLIF, C. High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review. *Green*, vol. 2(1), páginas 7–24, 2012. ISSN 1869-876X.
- DENHOFF, M. An accurate calculation of spreading resistance. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39(9), páginas 1761–1765, 2006. ISSN 0022-3727.
- DESCOEUDRES, A., BARRAUD, L., DE WOLF, S., STRAHM, B., LACHENAL, D., GUÉRIN, D., HOLMAN, Z., ZICARELLI, F., DEMAUREX, B., SEIF, J.,

- HOLOVSKY, J. y BALLIF, C. Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment. *Applied Physics Letters*, vol. 99(12), página 123506, 2011. ISSN 00036951.
- DICKER, J. *Analyse und Simulation von hocheffizienten Silizium-Solarzellenstrukturen für industrielle Fertigungstechniken*. Tesis Doctoral, University of Konstanz – Fraunhofer Institutue for Solar Energy, 2003.
- DIMASSI, W., BOUAÏCHA, M., KHARROUBI, M., LAJNEF, M., EZZAOUIA, H. y BESSAÏS, B. Two-dimensional LBIC and internal quantum efficiency investigations of porous silicon-based gettering procedure in multicrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92(11), páginas 1421–1424, 2008. ISSN 09270248.
- DOMARADZKI, J. Light-beam-induced current (LBIC) technique for semiconductors and ICs testing. *Lightmetry*, vol. 5064, páginas 1–6, 2003.
- DONGAONKAR, S., SERVAITES, J. D., FORD, G., LOSER, S., MOORE, J., GELFAND, R., MOHSENI, H., HILLHOUSE, H., AGRAWAL, R., RATNER, M. A., MARKS, T., LUNDSTROM, M. y ALAM, M. Universatlity of non-ohmic shunt leakage in thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics*, vol. 108, 2010.
- DONOLATO, C. A reciprocity theorem for charge collection. *Applied Physics Letters*, vol. 46(3), página 270, 1985. ISSN 00036951.
- DONOLATO, C. Reconstruction of the charge collection probability in a semiconductor device from the derivative of collection efficiency data. *Applied Physics Letters*, vol. 75(25), página 4004, 1999. ISSN 00036951.
- DROZ, C., VALLAT-SAUVAIN, E., BAILAT, J., FEITKNECHT, L., MEIER, J. y SHAH, A. Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 81(1), páginas 61–71, 2004.

- DUSSAN, A., BUITRAGO, R. H. y KOROPECKI, R. R. Microcrystalline silicon thin films: A review of physical properties. *Microelectronics Journal*, vol. 39(11), páginas 1292–1295, 2008.
- EDWARDS, M., BOWDEN, S., DAS, U. y BURROWS, M. Effect of texturing and surface preparation on lifetime and cell performance in heterojunction silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92(11), páginas 1373–1377, 2008. ISSN 09270248.
- EHLING, C., WERNER, J. y SCHUBERT, M. a-SiC:H passivation for crystalline silicon solar cells. *Physica Status Solidi (C)*, vol. 1020(3), 2010. ISSN 18626351.
- FAHRENBRUCH, A. L. y BUBE, R. H. *Fundamentals of Solar Cells. Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Academic Press, 1983.
- FAVRE, W., COIGNUS, J., NGUYEN, N., LACHAUME, R., CABAL, R. y MUÑOZ, D. Influence of the transparent conductive oxide layer deposition step on electrical properties of silicon heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, vol. 102(18), página 181118, 2013. ISSN 00036951.
- FERNÁNDEZ, S., GONZÁLEZ, J. y GANDÍA, J. Texture optimization process of ZnO:Al thin films using NH<sub>4</sub>Cl aqueous solution for applications as antireflective coating in thin film solar cells. *Thin Solid Films*, vol. 520, páginas 4698–4702, 2011.
- FILONOVICH, S. A., ÁGUAS, H., BERNACKA-WOJCIK, I., GASPAR, C., VILARIGUES, M., SILVA, L. B., FORTUNATO, E. y MARTINS, R. Highly conductive p-type nanocrystalline silicon films deposited by RF-PECVD using silane and trimethylboron mixtures at high pressure. *Vacuum*, vol. 83(10), páginas 1253–1256, 2009.
- FINGER, F., MÜLLER, J., MALTEN, C., CARIUS, R. y WAGNER, H. Electronic properties of microcrystalline silicon investigated by electron spin resonance and transport measurements. *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 266-269(10), páginas 511–518, 2000.

- FINGER, F., NETO, L. B., CARIUS, R., DYLLA, T. y KLEIN, S. Paramagnetic defects in undoped microcrystalline silicon. *Physica Status Solidi (C)*, vol. 1(5), páginas 1248–1254, 2004.
- FISCHER, A. *Laser Fired Aluminum Emitter for High Efficiency Silicon Photovoltaics Using Hydrogenated Amorphous Silicon and Silicon Oxide Dielectric Passivation*. Tesis Doctoral, Department of The Edward Rogers Electrical and Computer Engineering, University of Toronto, 2010.
- FLAT, A. y MILNES, A. Optimization of multi-layer front-contact grid patterns for solar cells. *Solar Energy*, vol. 23(4), páginas 289–299, 1979. ISSN 0038092X.
- FLOHR, T. y HELBIG, R. Determination of minority-carrier lifetime and surface recombination velocity by optical-beam-induced-current measurements at different light wavelengths. *Journal of Applied Physics*, vol. 66(7), página 3060, 1989. ISSN 00218979.
- FONASH, S. *Solar Cell Device Physics*. Academic Press (Elsevier), 2010. ISBN 9780123747747.
- FONRODONA, M., SOLER, D., J. J. E., VILLAR, F., BERTOMEU, J., ANDREU, J., SABOUNDJI, A., COULON, N. y MOHAMMED-BRAHIM, T. Low temperature amorphous and nanocrystalline silicon thin film transistors deposited by Hot-Wire CVD on glass substrate. *Thin Solid Films*, vol. 501(12), páginas 303 – 306, 2006. ISSN 0040-6090. Proceedings of the Third International Conference on Hot-Wire CVD (Cat-CVD) Process.
- FONTCUBERTA I MORRAL, A., ROCA I CABARROCAS, P. y CLERC, C. Structure and hydrogen content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopic ellipsometry and nuclear measurements. *Physical Review B*, vol. 69(12), página 125307, 2004.
- FRAUNHOFER ISE. Current and Future Cost of Photovoltaics. Long-term Scenarios for Market Development, System Prices and LCOE of Utility-Scale PV Systems. 2015. Study on behalf of Agora Energiewende.



- FUHS, W., NIEMANN, K. y STUKE, J. Heterojunctions of amorphous silicon and silicon single crystals. En *Proceedings of the AIP Conference, Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, vol. 20, páginas 345–350. 1974.
- FUJIWARA, H., KONDO, M. y MATSUDA, A. Nucleation mechanism of microcrystalline silicon from the amorphous phase. *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 338-340, páginas 97–101, 2004.
- G-BERASATEGUI, E., ZUBIZARRETA, C., BAYÓN, R., BARRIGA, J., BARROS, R., MARTINS, R. y FORTUNATO, E. Study of the optical, electrical and corrosion resistance properties of AZO layers deposited by DC-pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, vol. 271, páginas 141 – 147, 2015. ISSN 0257-8972. 2014 International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT) - Europe.
- GÁLCA, A. C., SECU, M., VLAD, A. y PEDARNIG, J. D. Optical properties of zinc oxide thin films doped with aluminum and lithium. *thin solid films*, vol. 518(16), páginas 4603–4606, 2010.
- GANDÍA, J., CÁRABE, J., FABERO, F., JIMÉNEZ, R. y RIVERO, J. A new procedure for the accurate indoor measurement of solar-cell I-V characteristics. *International Journal of Solar Energy*, vol. 21, páginas 243–256, 2001.
- GANDÍA, J. J. *Células solares basadas en aleaciones de silicio amorfo y microcristalino*. Tesis Doctoral, UCM, Madrid, 2007.
- GANGOPADHYAY, U., DHUNGEL, S. K., MONDAL, A. K., SAHA, H. y YI, J. Novel low-cost approach for removal of surface contamination before texturization of commercial monocrystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91(12), páginas 1147–1151, 2007.
- GLUNZ, S., SCHNEIDERLÖCHNER, E. y KRAY, D. Laser-fired contact silicon solar cells on p- and n-substrates. En *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, páginas 3–6. Paris, France, 2004. ISBN 4976145885191.

- GOLDBACH, H. D., BINK, A. y SCHROPP, R. E. I. Thin  $p^{++}$   $\mu\text{-Si}$  layers for use as back surface field in p-type silicon heterojunction solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352(9-20), páginas 1872–1875, 2006.
- GREEN, M. *Solar cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*. Prentice Hall, 1982.
- GREEN, M. y KEEVERS, M. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in Photovoltaics*, vol. 3(3), páginas 189–192, 1995.
- GREEN, M. A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y., WARTA, W. y DUNLOP, E. D. Solar cell efficiency tables (version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23(1), páginas 1–9, 2015. ISSN 1099-159X.
- GRILL, A. Porous pSiCOH Ultralow-k Dielectrics for Chip Interconnects Prepared by PECVD. *Materials Research*, vol. 39, páginas 49–69, 2009.
- GROHE, A., SCHNEIDERLOCHNER, E., HERMLE, M., PREU, R., GLUNZ, S., WILLEKE, G. y WALZ, S. Characterization of laser-fired contacts processed on wafers with different resistivity. En *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 2, páginas 1032–1035 Vol.2. 2003.
- GUDOVSKIKH, A. S. y KLEIDER, J. P. Capacitance spectroscopy of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells at forward bias and under illumination. *Applied Physics Letters*, vol. 90(3), página 034104, 2007. ISSN 00036951.
- HANDY, R. J. Theoretical analysis of the series resistance of a solar cell. *Solid State Electronics*, vol. 10, páginas 763–775, 1967.
- HEAVENS, O. S. *Optical properties of thin solid films*. Butterworths Scientific Publications, London, 1955. ISBN 0-486-66924-6.
- HEGEDUS, S. S. y SHAFARMAN, W. N. Thin-film solar cells: device measurements and analysis. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12(23), páginas 155–176, 2004. ISSN 1062-7995.

- HERNÁNDEZ-ROJAS, J. L., LUCÍA, M. L., MÁTIL, I., GONZÁLEZ-DÍAZ, G., SANTAMARÍA, J. y SÁNCHEZ-QUESADA, F. Optical analysis of absorbing thin films: application to ternary chalcopyrite semiconductors. *Applied Optics*, vol. 31(10), páginas 1606–1611, 1992.
- HONSBERG, C. y BOWDEN, S. *PV CDrom*, <http://www.pveducation.org/pvcdrom>. 2014.
- IEA. Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy. *International Energy Agency*, 2014.
- IEC. *IEC60891 - Procedures for temperature and irradiance corrections to measured I-V characteristics of the International Electrotechnical Commission*, 2009.
- IMEC. IMEC's Industrial-level Silicon Solar Cells Exceed 20 Percent Efficiency. *United Press International, Space Daily*, 2012.
- IPCC. Climatic change 2014: Summary report. Informe técnico, Intergovernmental Panel on Climate Change (Equipo de redacción del IPCC, Rajendra P. Pachauri y Leo Meyer), Ginebra, Suiza, 2014.
- IRENE, E. A. y TOMPKINS, H. G. *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2005. ISBN 978-0-8155-1499-2.
- ISE, F. Annual report. Informe técnico, Fraunhofer ISE, 2014.
- ITRPV. International technology roadmap for photovoltaics, 6th ed. Informe técnico, SEMI, 2015.
- JENSEN, N., HAUSNER, R. M., BERGMANN, R. B., WERNER, J. H. y RAU, U. Optimization and characterization of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 10(1), páginas 1–13, 2002.
- KANEVCE, A. y METZGER, W. K. The role of amorphous silicon and tunneling in heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cells. *Journal of Applied Physics*, vol. 105(9), página 094507, 2009. ISSN 00218979.

- KANNO, H., IDE, D., TSUNOMURA, Y., TAIRA, S., BABA, T., YOSHIMINE, Y., TAGUCHI, M., KINOSHITA, T., SAKATA, H. y MARUYAMA, E. Over 22 % efficient HIT solar cell. En *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, páginas 1136 – 1139. 2008.
- KAYES, B., NIE, H., TWIST, R. y SPRUYTTE, S. 27.6 % Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination. En *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, páginas 4–8. 2011.
- KENNELLY, A. Equivalence of triangles and stars in conducting networks. *Electrical World and Engineer*, vol. 34, páginas 413–414, 1899.
- KENNELLY, A. Dissymmetrical Electrical Conducting Networks. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, vol. XLII(1), páginas 267–278, 1923. ISSN 0096-3860.
- KHOO, Y. S., WALSH, T. M. y ABERLE, A. G. Optimizing the Front Electrode of Silicon-Wafer-Based Solar Cells and Modules. *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3(2), páginas 716–722, 2013. ISSN 2156-3381.
- KLEIDER, J. Determination of the conduction band offset between hydrogenated amorphous silicon and crystalline silicon from surface inversion layer conductance measurements. *Applied Physics Letters*, vol. 92(16), página 162101, 2008. ISSN 00036951.
- KLEIDER, J., SORO, Y., CHOUFFOT, R., A.S. GUDOVSKIKH, ROCA I CABARROCAS, P., DAMON-LACOSTE, J., EON, D. y RIBEYRON, P.-J. High interfacial conductivity at amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354(19-25), páginas 2641–2645, 2008. ISSN 00223093.
- KLEIN, S., REPMANN, T. y BRAMMER, T. Microcrystalline silicon films and solar cells deposited by PECVD and HWCVD. *Solar Energy*, vol. 77(6), páginas 893–908, 2004.

- KONDO, M. y MATSUDA, A. Novel aspects in thin film silicon solar cells—amorphous, microcrystalline and nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films*, vol. 457(1), páginas 97–102, 2004.
- KONTERMANN, S., HÖRTEIS, M., KASEMANN, M., GROHE, A., PREU, R., PINK, E. y TRUPKE, T. Physical understanding of the behavior of silver thick-film contacts on n-type silicon under annealing conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93(9), páginas 1630 – 1635, 2009. ISSN 0927-0248.
- KORTE, L., CONRAD, E., ANGERMANN, H., STANGL, R. y SCHMIDT, M. Advances in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cell fabrication and characterization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93(6-7), páginas 905–910, 2009.
- KRAY, D., HOPMAN, S., SPIEGEL, A., RICHERZHAGEN, B. y WILLEKE, G. P. Study on the edge isolation of industrial silicon solar cells with waterjet-guided laser. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91(17), páginas 1638–1644, 2007. ISSN 09270248.
- LABRUNE, M. *Silicon surface passivation and epitaxial growth on c-Si by low temperature plasma processes for high efficiency solar cells*. Tesis Doctoral, École Polytechnique de Paris, 2011.
- LAUTENSCHLAGER, P., GARRIGA, M., VINA, L. y CARDONA, M. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon. *Phys. Rev. B*, vol. 36, páginas 4821–4830, 1987.
- LEDINSKY, M., FEKETE, L., STUHLÍK, J., MATES, T., FEJFAR, A. y KOÄKA, J. Characterization of mixed phase silicon by Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 352(9-20), páginas 1209–1212, 2006.
- LEDINSKY, M., VETUSHKA, A., STUHLÍK, J., MATES, T., FEJFAR, A. y KOÄKA, J. Crystallinity of the mixed phase silicon thin films by Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 354(19-25), páginas 2253–2257, 2008.

- LEY, M. y KUZNICKI, Z. Experimental and theoretical investigations of a new potential barrier due to sharp a-Si/c-Si heterointerfaces buried in the solar cell emitter. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72(1 - 4), páginas 613 – 619, 2002. ISSN 0927-0248. EMRS 2001 Symposium E: Crystalline Silicon for Solar Cells.
- LI, J. V., CRANDALL, R. S., YOUNG, D. L., PAGE, M. R., IWANICZKO, E. y WANG, Q. Capacitance study of inversion at the amorphous-crystalline interface of n-type silicon heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, vol. 110(11), página 114502, 2011. ISSN 00218979.
- LOGOTHETIDIS, S. Surface-roughness and grain-boundary effects on the optical properties of low-pressure chemical-vapor-deposited silicon thin films by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, vol. 65(6), página 2416, 1989. ISSN 00218979.
- LOSURDO, M., BARRECA, D., BRUNO, G. y TONDELLO, E. Spectroscopic ellipsometry investigation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystalline thin films. *Thin Solid Films*, vol. 384(1), páginas 58–64, 2001.
- LOSURDO, M., GIANGREGORIO, M., GRIMALDI, A., CAPEZZUTO, P. y BRUNO, G. A study of growth mechanism of microcrystalline thin silicon films deposited at low temperature by SiF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-He PECVD. *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 26, páginas 187–192, 2004.
- LOSURDO, M., RIZZOLI, R., SUMMONTE, C., CICALA, G., CAPEZZUTO, P. y BRUNO, G. Anatomy of  $\mu$ c-Si thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition: An investigation by spectroscopic ellipsometry. *J. Appl. Phys.*, vol. 88(5), página 2408, 2000.
- LUQUE, A. y HEGEDUS, S. *Handbook of Photovoltaic Science*. John Wiley & Sons Inc., 2003. ISBN 0-471-49196-9.
- MARKVART, T. y CASTAÑER, L. *Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*. Elsevier, 2003.

- MARLOW, G. y DAS, M. The effects of contact size and non-zero metal resistance on the determination of specific contact resistance. *Solid-State Electronics*, vol. 25(2), páginas 91–94, 1982.
- MASLOVA, O. y ALVAREZ, J. Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions. *Applied Physics Letters*, vol. 97(25), página 252110, 2010. ISSN 00036951.
- MATSUDA, A. Formation kinetics and control of microcrystallite in  $\mu\text{c-Si:H}$  from glow discharge plasma. *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 59-60(2), páginas 767–774, 1983.
- MATSUDA, A. Plasma and surface reactions for obtaining low defect density amorphous silicon at high growth rates. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 16(1), páginas 365–368, 1998.
- MATSUDA, A. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas. *Thin Solid Films*, vol. 337(1-2), páginas 1–6, 1999.
- MAYDELL, K. V., WINDGASSEN, H., NOSITSCHKA, W., RAU, U. y ROSTAN, P. J. Basic electronic properties and technology of heterostructure solar cells: a german network project. En *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, páginas 8–11. Barcelona, Spain, 2005.
- MCINTOSH, K. y HONSBURG, C. B. The Influence of Edge Recombination on a Solar Cell's I-V Curve. En *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Glasgow, 2000.
- MEIER, D. y SCHRODER, D. Contact resistance: Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31(5), páginas 647–653, 1984.
- METTE, A. *New Concepts for Front Side Metallization of Industrial Silicon Solar Cells*. Tesis Doctoral, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, 2007.

- METTE, A., PYSCH, D., EMANUEL, G., ERATH, D., PREU, R. y GLUNZ, S. W. Series resistance characterization of industrial silicon solar cells with screen-printed contacts using hotmelt paste. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 15(6), páginas 493–505, 2007. ISSN 1099-159X.
- MEYYAPPAN, M., DELZEIT, L., CASSELL, A. y HASH, D. Carbon nanotube growth by PECVD: A review. *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12(2), página 205, 2003.
- MICARD, G., SEREN, S. y HAHN, G. Quantitative interpretation of light beam induced current contrast profiles for differing diffusion lengths on either side of a grain boundary. En *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, páginas 1–5. Valencia, Spain, 2008.
- MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20(4), páginas S35–S44, 2005. ISSN 0268-1242.
- MINAMI, T., MIYATA, T. y YAMAMOTO, T. Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, vol. 108 - 109(0), páginas 583 – 587, 1998. ISSN 0257-8972.
- NAGLE, T. *Quantum efficiency as a device-physics interpretation tool for thin-film solar cells*. Tesis Doctoral, Department of Physics, Colorado State University, 2007.
- NAKAMURA, K., YOSHINO, K., TAKEOKA, S. y SHIMIZU, I. Roles of atomic hydrogen in chemical annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34(2R), página 442, 1995.
- NAVAS, J., ALCÁNTARA, R., FERNÁNDEZ-LORENZO, C. y MARTÍN-CALLEJA, J. Experimental analysis and computer simulation of a methodology for laser focusing in the solar cell characterization by laser beam induced current. *The Review of scientific instruments*, vol. 83(4), página 043102, 2012. ISSN 1089-7623.



- NAVAS, J., ALCÁNTARA, R., FERNÁNDEZ-LORENZO, C. y MARTÍN-CALLEJA, J. *Trichromatic High Resolution-LBIC: A System for the Micrometric Characterization of Solar Cells*. InTech, 2011. ISBN 978-953-307-747-5.
- NEKARDA, J.-F., HÖRTEIS, M., LOTTSPEICH, F., WOLF, A. y PREU, R. Comparison of three different metallization concepts for LFC cells. En *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2010.
- NEU, W., KRESS, A., JOOSS, W., FATH, P. y BUCHER, E. Low-cost multicrystalline back-contact silicon solar cells with screen printed metallization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 74(1-4), páginas 139–146, 2002.
- ORTEGA, P. P-type c-Si Solar Cells based on Rear Side Laser Processing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC<sub>x</sub> Stacks. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012.
- ORTEGA, P., ORPELLA, A., MARTÍN, I., COLINA, M., LOPEZ, G., VOZ, C., MOLPECERES, C., SANCHEZ, M. y ALCUBILLA, R. Laser-fired contact optimization in c-Si solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 2011.
- OSSADNIK, C., VEPREK, S. y GREGORA, I. Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films*, vol. 337(1-2), páginas 148–151, 1999.
- PALIK, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, New York, 1985.
- PALIK, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids II*. Academic Press, New York, 1991.
- PATTERSON, A. L. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Phys. Rev.*, vol. 56, páginas 978–982, 1939.

- PEARSON, G., CHAPIN, D. y FULLER, C. Bell labs demonstrates the first practical silicon solar cell. *American Physical Society (APS News)*, vol. 18(4), 1954.
- PLÁ, J., CENTURIONI, E., SUMMONTE, C., RIZZOLI, R., MIGLIORI, A., DESALVO, A. y ZIGNANI, F. Homojunction and heterojunction silicon solar cells deposited by low temperature-high frequency plasma enhanced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, vol. 405(1-2), páginas 248–255, 2002.
- PLAGWITZ, H., NERDING, M., OTT, N., STRUNK, H. P. y BRENDDEL, R. Low-temperature formation of local Al contacts to a-Si:H-passivated Si wafers. *Progress in Photovoltaics*, vol. 12(1), páginas 47–54, 2004.
- PLATAKIS, N. S. Mechanism of Laser-induced Metal-semiconductor Electrical Connections In MOS Structures. *Journal of Applied Physics*, vol. 47(5), páginas 2120–2128, 1976.
- PRUDENZIATI, M., MORTEN, B., CILLONI, F., RUFFI, G. y SACCHI, M. Interactions between alumina and high lead glasses for hybrid components. *Journal of Applied Physics*, vol. 65(1), página 146, 1989. ISSN 00218979.
- PYSCH, D., METTE, A. y GLUNZ, S. W. A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91(18), páginas 1698–1706, 2007. ISSN 0927-0248.
- RATH, J. K. y SCHROPP, R. E. I. Incorporation of p-type microcrystalline silicon films in amorphous silicon based solar cells in a superstrate structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53(1-2), páginas 189–203, 1998.
- RIEGEL, S., MUTTER, F., LAUERMANN, T., TERHEIDEN, B. y HAHN, G. Review on screen printed metallization on p-type silicon. *Energy Procedia*, vol. 21(October 2011), páginas 14–23, 2012. ISSN 18766102.

- ROCA, F., SINNO, G., DI FRANCIA, G., PROSINI, P., FAMELI, G., GRILLO, P., CITARELLA, A., PASCARELLA, F. y DELLA SALA, D. Process development of amorphous silicon/crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 48(1-4), páginas 15–24, 1997.
- ROHATGI, A., DAVIS, J., HOPKINS, R., RAI-CHOUDHURY, P. y McMULLIN, P. Effect of titanium, copper and iron on silicon solar cells. *Solid-State Electronics*, vol. 23, 1980.
- ROSTAN, P. J., RAU, U., NGUYEN, V. X., KIRCHARTZ, T., SCHUBERT, M. B. y WERNER, J. H. Low-temperature a-si:h/zno/al back contacts for high-efficiency silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90(9), páginas 1345–1352, 2006.
- SAADANE, O., LEBIB, S., KHARCHENKO, A. V., LONGEAUD, C. y CABARROCAS, R. R. I. Structural, optical, and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited from silane-hydrogen and silane-helium mixtures. *Journal of Applied Physics*, vol. 93(11), páginas 9371–9379, 2003.
- SÁNCHEZ-ANIORTE, I., BARRIO, R., CASADO, A., MORALES, M., CÁRABE, J., GANDÍA, J. y MOLPECERES, C. Optimization of laser-firing processes for silicon-heterojunction solar-cell back contacts. *Applied Surface Science*, vol. 258(23), páginas 9443–9446, 2012. ISSN 01694332.
- SÁNCHEZ-ANIORTE, I., COLINA, M., PERALES, F. y MOLPECERES, C. Optimization of laser fired contact processes in c-Si solar cells. *Physics Procedia*, vol. 5, páginas 285–292, 2010. ISSN 18753892.
- SANTOS, J. D. *Desarrollo y caracterización de dispositivos fotovoltaicos p-i-n de silicio amorfo depositados por PECVD*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2012.
- VAN SARK, W. G., KORTE, L. y ROCA, F. *Physics and Technology of Amorphous Crystalline Heterostructure Solar Cells*. Springer, 2012. ISBN 9783642222740.

- SAWADA, T., TERADA, N., TSUGE, S., BABA, T., TAKAHAMA, T., WAKISAKA, K., TSUDA, S. y NAKANO, S. High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell. En *IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, páginas 0–7. Hawaii, 1994.
- SCHMIDT, M., KORTE, L., LAADES, A., STANGL, R., SCHUBERT, C., ANGERMANN, H., CONRAD, E. y MAYDELL, K. v. Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells. *Thin Solid Films*, vol. 515(19), páginas 7475–7480, 2007.
- SCHMIGA, C., HENNING, N. y JAN, S. 19 % efficient n-type Czochralski silicon solar cells with screen-printed aluminium-alloyed rear emitter. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 14(6), páginas 533–539, 2006.
- SCHNEIDERLÖCHNER, E. y GROHE, A. Investigations on laser-fired contacts for passivated rear solar cells. *Record of the IEEE*, páginas 300–303, 2002.
- SCHNEIDERLÖCHNER, E., PREU, R., LÜDEMANN, R. y GLUNZ, S. W. Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 10(1), páginas 29–34, 2002. ISSN 1062-7995.
- SCHROPP, R. E. I. y ZEMAN, M. *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells*. 1998.
- SCHUBERT, G., HUSTER, F. y FATH, P. Physical understanding of printed thick-film front contacts of crystalline Si solar cells—Review of existing models and recent developments. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90(18-19), páginas 3399–3406, 2006. ISSN 09270248.
- SCHUTTAUF, J. *Amorphous and crystalline silicon based heterojunction solar cells*. Tesis Doctoral, Utrecht University, 2011.
- SHAH, A. *Thin Film Solar Cells*. EPFL Press, Lausanne, 2010.

- SHIMAKAWA, K. Electronic and optical properties of hydrogenated microcrystalline silicon: review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 15(2), páginas 63–67, 2004. ISSN 0957-4522.
- SINTON, R. Possibilities for process-control monitoring of electronic material properties during solar-cell manufacture. *Proceedings of the 9th Workshop Role of Impurities and Defects in Crystalline Silicon*, 1999.
- SINTON, R. A. y CUEVAS, A. A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization. *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, páginas 1–4, 2000.
- SITES, J. y MAUK, P. Diode quality factor determination for thin-film solar cells. *Solar cells*, vol. 27, páginas 411–417, 1989.
- SONG, Y. J. y ANDERSON, W. A. Amorphous silicon/p-type crystalline silicon heterojunction solar cells with a microcrystalline silicon buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 64, páginas 241–249, 2000.
- SONG, Y. J., PARK, M. R., GULIANTS, E. y ANDERSON, W. A. Influence of defects and band offsets on carrier transport mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 64(3), páginas 225–240, 2000.
- STANGL, R., FROITZHEIM, A. y FUHS, W. Thin film silicon emitters for crystalline silicon solar cells, epitaxial, amorphous or microcrystalline - a simulation study. En *Proceedings of the European Photovoltaic Conference*, páginas 5–8. Roma, Italia, 2002.
- STANGL, R., FROITZHEIM, A., SCHMIDT, M. y FUHS, W. Design criteria for amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells-a simulation study. En *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1, página 1387. Munich, 2001.
- STANGL, R., HASCHKE, J., BIVOUR, M., KORTE, L., SCHMIDT, M., LIPS, K. y RECH, B. Planar rear emitter back contact silicon heterojunction

- solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93(10), páginas 1900–1903, 2009. ISSN 09270248.
- STEM, N. y CID, M. Physical limitations for homogeneous and highly doped n-type emitter monocrystalline silicon solar cells. *Solid-State Electronics*, vol. 48(2), páginas 197–205, 2004. ISSN 00381101.
- SUMMONTE, C., RIZZOLI, R., IENCINELLA, D., CENTURIONI, E., DESALVO, A. y ZIGNANI, F. Silicon heterojunction solar cells with microcrystalline emitter. *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 338-340, páginas 706–709, 2004. ISSN 00223093.
- SUZUKI, A., NAKAMURA, M., MICHIHATA, R., AOKI, T., MATSUSHITA, T. y OKUDA, M. Ultrathin Al-doped transparent conducting zinc oxide films fabricated by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, vol. 517(4), páginas 1478 – 1481, 2008. ISSN 0040-6090.
- SWATOWSKA, B., STAPINSKI, T., DRABCZYK, K. y PANEK, P. The role of antireflective coatings in silicon solar cells - the influence on their electrical parameters. *Optica Applicata*, vol. 41(2), 2011.
- SZE, S. y KWOK, K. N. *Physics of semiconductor devices*. Wiley and Sons, third edición, 2007. ISBN 0471143235.
- TAGUCHI, M., TERAOKA, A., MARUYAMA, E. y TANAKA, M. Obtaining a higher Voc in HIT cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13(6), páginas 481–488, 2005.
- TAKAGI, T., HAYASHI, R., GANGULY, G., KONDO, M. y MATSUDA, A. Gas-phase diagnosis and high-rate growth of stable a-Si:H. *Thin Solid Films*, vol. 345(1), páginas 75 – 79, 1999. ISSN 0040-6090.
- TOHODA, S., FUJISHIMA, D., YANO, A., OGANE, A., MATSUYAMA, K., NAKAMURA, Y., TOKUOKA, N., KANNO, H., KINOSHITA, T., SAKATA, H., TAGUCHI, M. y MARUYAMA, E. Future directions for higher-efficiency HIT solar cells using a Thin Silicon Wafer. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358(17), páginas 2219 – 2222, 2012. ISSN 0022-3093. Proceedings

of the 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24) Nara, Japan August 21-26, 2011.

TOMLIN, S. G. Optical reflection and transmission formulae for thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 1(12), página 1667, 1968.

TORRES, I., BARRIO, R., SANTOS, J. D., GONZÁLEZ, N. y GANDÍA, J. J. Effect of radio frequency power and total mass-flow rate on the properties of microcrystalline silicon films prepared by helium-diluted-silane glow discharge. *Thin Solid Films*, vol. 518(23), páginas 7019–7023, 2010.

TSAI, C., ANDERSON, G., THOMPSON, R. y WACKER, B. Control of silicon network structure in plasma deposition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 114, Part 1(0), páginas 151 – 153, 1989. ISSN 0022-3093. Proceedings of the Thirteenth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors.

TUCCI, M. y DE CESARE, G. 17 % efficiency heterostructure solar cell based on p-type crystalline silicon. *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 338-340, páginas 663–667, 2004. ISSN 00223093.

TUCCI, M., TALGORN, E., SERENELLI, L., SALZA, E., IZZI, M. y MANGIAPANE, P. Laser fired back contact for silicon solar cells. *Thin Solid Films*, vol. 516(20), páginas 6767–6770, 2008.

UENG, H., JANES, D. y WEBB, K. Error analysis leading to design criteria for transmission line model characterization of ohmic contacts. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 48(4), páginas 758–766, 2001.

VALLAT-SAUVAIN, E., DROZ, C., MEILLAUD, F., BAILAT, J., SHAH, A. y BALLIF, C. Determination of Raman emission cross-section ratio in hydrogenated microcrystalline silicon. *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 352(9-20), páginas 1200–1203, 2006.

- VARACHE, R., FAVRE, W., KORTE, L. y KLEIDER, J. Influence of the amorphous/crystalline silicon heterostructure properties on planar conductance measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358(17), páginas 2236–2240, 2012a. ISSN 00223093.
- VARACHE, R., KLEIDER, J. P., FAVRE, W. y KORTE, L. Band bending and determination of band offsets in amorphous/crystalline silicon heterostructures from planar conductance measurements. *Journal of Applied Physics*, vol. 112(12), página 123717, 2012b. ISSN 00218979.
- VAVRUNKOVÁ, V., MÜLLEROVÁ, J., SRNÁNEK, R. y SUTTA, P. Structural changes studies of a-Si:H films deposited by PECVD under different hydrogen dilutions using various experimental techniques. *Vacuum*, vol. 84(1), páginas 123–125, 2009. ISSN 0042-207X.
- VENERI, P. D., MERCALDO, L. V., MINARINI, C. y PRIVATO, C. VHF-PECVD microcrystalline silicon: from material to solar cells. *Thin Solid Films*, vol. 451-452(0), páginas 269–273, 2004.
- VEPREK, S. y MARECEK, V. The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport. *Solid-State Electronics*, vol. 11(7), páginas 683–684, 1968.
- VEPREK, S., SAROTT, F. A. y IQBAL, Z. Effect of grain boundaries on the raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon. *Physical Review B*, vol. 36(6), páginas 3344–3350, 1987.
- VETTERL, O., FINGER, F., CARIUS, R., HAPKE, P., HOUBEN, L., KLUTH, O., LAMBERTZ, A., MÜCK, A., RECH, B. y WAGNER, H. Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 62(1-2), páginas 97–108, 2000.
- WAGNER, S., CARLSON, D. E. y BRANZ, H. M. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells. En *Proceedings of the Electrochemical Society* (editado por V. K. Kapur, R. D. McConnell, D. Carlson, G. P. Ceasar y



- A. Rohatgi), vol. 99, páginas 219–231. Seattle, Wa, 1999. ISBN 1-56677-233-8.
- WAKAGI, M., FUJIWARA, H. y COLLINS, R. Real time spectroscopic ellipsometry for characterization of the crystallization of amorphous silicon by thermal annealing. *Thin Solid Films*, vol. 313 - 314(0), páginas 464 – 468, 1998. ISSN 0040-6090.
- WANG, Q., PAGE, M. R., IWANICZKO, E., XU, Y., ROYBAL, L., BAUER, R., TO, B., YUAN, H.-C., DUDA, A., HASOON, F., YAN, Y. F., LEVI, D., MEIER, D., BRANZ, H. M. y WANG, T. H. Efficient heterojunction solar cells on p-type crystal silicon wafers. *Applied Physics Letters*, vol. 96(1), página 013507, 2010. ISSN 00036951.
- WANG, T. H., PAGE, M. R., IWANICZKO, E., LEVI, D. H., YAN, Y., BRANZ, H. M., WANG, Q. y PARK, W. Toward Better Understanding and Improved Performance of Silicon Heterojunction Solar Cells. En *Proceedings of the 14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules*. Winter Park, Colorado, 2004.
- WEBER, L. Equilibrium solid solubility of silicon in silver. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33(4), páginas 1145 – 1150, 2002. ISSN 1073-5623.
- WEIMAR, A., LELL, A., BRÜDERL, G., BADER, S. y HÄRLE, V. Investigation of low-resistance metal contacts on p-type gan using the linear and circular transmission line method. *Physica Status Solidi (A)*, vol. 183(1), páginas 169–175, 2001.
- WOLF, M. y RAUSCHENBACH, H. Series resistance effects on solar cell measurements. *Advanced Energy Conversion*, vol. 3(2), páginas 455–479, 1963. ISSN 0365-1789.
- WU, B., WUU, D., WAN, M., MAO, H. y HORNG, R. Fabrication of selective-emitter silicon heterojunction solar cells using hot-wire chemical vapor deposition and laser doping. *Thin Solid Films*, vol. 517(17), páginas 4749–4752, 2009. ISSN 00406090.

ZASTROW, U., HOUBEN, L., MEERTENS, D., GROHE, A., BRAMMER, T. y SCHNEIDERLÖCHNER, E. Characterization of laser-fired contacts in PERC solar cells: SIMS and TEM analysis applying advanced preparation techniques. *Applied Surface Science*, vol. 252(19), páginas 7082–7085, 2006. ISSN 01694332.

ZHAO, L., ZHOU, C., LI, H., DIAO, H. y WANG, W. Design optimization of bifacial HIT solar cells on p-type silicon substrates by simulation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92(6), páginas 673–681, 2008a. ISSN 09270248.

ZHAO, L., ZHOU, C. L., LI, H. L., DIAO, H. W. y WANG, W. J. Role of the work function of transparent conductive oxide on the performance of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells studied by computer simulation. *Physica Status Solidi (a)*, vol. 205(5), páginas 1215–1221, 2008b. ISSN 18626300.



